

Plasmon-induzierter Ladungstransfer in Graphen-Nanopartikel-Hybridstrukturen

dem Fachbereich Mathematik und Informatik, Physik,
Geographie der Justus-Liebig-Universität Gießen vorgelegte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -

von
Marcel Weinhold

Gießen 2022

Dekan Prof. Dr. Stefan B. Hennemann

1. Gutachter Prof. Dr. Peter J. Klar

2. Gutachter Prof. Dr. Christian Heiliger

Eingereicht 06. September 2022

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum vom 21. Mai 2017 bis 06. September 2022 am I. Physikalischen Institut der Justus-Liebig-Universität Gießen unter Betreuung von Prof. Dr. Peter J. Klar angefertigt.

Ich erkläre: Ich habe die vorgelegte Dissertation selbstständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt, die ich in der Dissertation angegeben habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, als auch alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Ich stimme einer evtl. Überprüfung meiner Dissertation durch eine Antiplagiat-Software zu. Bei den von mir durchgeführten und in der Dissertation erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der „Satzung der Justus-Liebig-Universität Gießen zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ niedergelegt sind, eingehalten.

Gießen den 06. September 2022

Marcel Weinhold

Inhaltsverzeichnis

Übersicht	IX
Abstract	XI
1. Einleitung	1
2. Grundlagen	7
2.1. Raman-Spektroskopie an Graphen	7
2.1.1. Grundlagen der Raman-Streuung	8
2.1.2. Struktur von Graphen	12
2.1.3. Raman-Prozesse in Graphen	17
2.1.4. Störungseffekte	22
2.2. Lokalisierte Oberflächenplasmonen in metallischen Nanopartikeln	39
2.2.1. Optische Anregung von lokalisierten Oberflächenplasmonen	39
2.2.2. Dämpfung von lokalisierten Oberflächenplasmonen	43
2.3. Ladungstransfer in Goldnanopartikel-Graphen-Hybridstrukturen	48
3. Diskussion der Ergebnisse	51
3.1. Veröffentlichung I: <i>Modifying graphene's lattice dynamics by hot-electron injection from single gold nanoparticles</i>	51
3.2. Veröffentlichung II: <i>Patterning 2D materials for devices by mild lithography</i> .	63
4. Zusammenfassung und Ausblick	75
Anhang	77
A. Publikationen	77
B. Konferenzbeiträge	77
Literaturverzeichnis	79
Danksagung	119

Übersicht

Zweidimensionale Schichtmaterialien wie Graphen weisen außergewöhnliche Eigenschaften auf. Ihre Integration in elektronische Bauteile bietet damit potentiell neuartige Funktionalität und kann wesentlich zum Übergang in eine Ära jenseits des Moore'schen Gesetzes beitragen. Graphen ist dabei aufgrund seiner außergewöhnlichen elektronischen Struktur insbesondere zur Verwendung in optoelektronischen Bauteilen von Interesse. Durch Kombination mit plasmonischen Nanostrukturen können entsprechende Bauteile weiter optimiert werden. Das Zusammenspiel zwischen zweidimensionalen Materialien und plasmonischen Nanostrukturen führt zu einer verbesserten Lichtbündelung, großen Absorptionsquerschnitten und der Erzeugung energiereicher Ladungsträger aufgrund der Anregung und des Zerfalls lokalisierter Oberflächenplasmonen. Dieses Zusammenspiel ist allerdings äußerst komplex und hängt einerseits stark von Faktoren wie der Umgebung und Geometrie der plasmonischen Nanostruktur ab. Andererseits werden ebenso die Eigenschaften des Graphens durch zusätzliche Ladungsträger und den Transfer von Energie beeinträchtigt. Somit ist ein grundlegendes Verständnis über die auftretenden Effekte erforderlich, um das volle Potential entsprechender Hybridstrukturen auszuschöpfen. Dazu gehört ebenfalls eine möglichst ideale Realisierung der Hybridstrukturen, die durch konventionelle Strukturierungsmethoden aufgrund der Induktion struktureller Defekte nur bedingt erreicht werden kann.

Individuelle Nanopartikel auf Graphen werden mittels ortsaufgelöster Raman-Spektroskopie untersucht. Durch die Analyse von Raman-Spektren, die mit Anregungswellenlängen in Resonanz bzw. abseits der Resonanz der lokalisierten Oberflächenplasmonen des Goldnanopartikels aufgenommen werden, ist es möglich, quantitative Information über Ladungstransfer, Temperaturerhöhung und Dehnung der Graphenschicht zu gewinnen. Energiereiche Elektronen werden unter resonanter Anregung durch den Zerfall lokalisierter Oberflächenplasmonen in dem Goldnanopartikel in Graphen injiziert und führen durch Thermalisierung zur Erwärmung der Graphenschicht. Abseits der Resonanz hat das Partikel keinen merklichen Einfluss auf die Phononen der Graphenschicht und die gewonnenen Raman-Spektren bieten einen Einblick in die Verspannungsverteilung in der Graphenschicht. Diese Erkenntnisse werden durch ein Kontrollexperiment mit Goldnanopartikeln mit isolierender Silicathülle, die den Transfer von Elektronen verhindert, bekräftigt.

Graphen wird mittels Elektronenstrahlolithographie unter systematischer Variation der Elektronendosis strukturiert. Die Untersuchung der unterschiedlich belichteten Bereiche des Graphens enthüllt, dass selbst bei niedrigsten Elektronendosen Defekte in das Graphen induziert werden. Die Defektdichte nimmt dabei linear mit der Elektronendosis zu. Die strukturelle Integrität des Graphens kann auch durch thermisches Ausheizen nicht vollständig wiederhergestellt werden. Daher wird ein neuartiger Ansatz der Strukturierung empfindlicher zweidimensionaler Materialien präsentiert, der herkömmliche Bearbeitungsmethoden mit einem anschließenden Transferschritt der strukturierten Maske auf das 2D-Material kombiniert. Diese Trennung von Definition und Verwendung der Maske ermöglicht es, den lithografischen Prozess durchzuführen, ohne das zu bearbeitende 2D-Material zu belichten und potentiell zu beschädigen.

Die beiden im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Aspekte tragen somit substantiell zur Integration von Hybridmaterialien aus plasmonischen Nanostrukturen und zweidimensionalen Schichtmaterialien in zukünftigen (opto-)elektronischen Bauteilen bei.

Abstract

Two-dimensional layered materials such as graphene exhibit extraordinary properties. Hence, their integration into electronic devices offers potentially novel functionality and can significantly contribute to the transition into an era beyond „Moore“. Graphene is of particular interest for application in optoelectronic devices due to its extraordinary electronic structure. By combining it with plasmonic nanostructures, corresponding devices can be further optimized. The interplay between two-dimensional materials and plasmonic nanostructures leads to improved light focusing, large absorption cross sections, and the generation of high-energy charge carriers due to the excitation and decay of localized surface plasmons. However, this interplay is extremely complex and, on the one hand, strongly depends on factors such as the environment and geometry of the plasmonic nanostructure. On the other hand, the properties of graphene are also affected by additional charge carriers and the transfer of energy. Thus, a fundamental understanding of the occurring effects is required to exploit the full potential of corresponding hybrid structures. This also includes a realization of the hybrid structures as ideal as possible, which can only be achieved to a limited extent by conventional structuring methods due to the introduction of structural defects.

Individual nanoparticles on graphene are studied by spatially resolved Raman spectroscopy. By analyzing Raman spectra collected with excitation wavelengths in-resonance or off-resonance of the localized surface plasmon of the gold nanoparticle, it is possible to obtain quantitative information on charge transfer, temperature rise and strain within the graphene sheet. High-energy electrons are injected into graphene under resonant excitation due to the decay of localized surface plasmons in the gold nanoparticle, leading to the heating of the graphene layer through thermalization. Off-resonance, the particle has no noticeable effect on the phonons of graphene, so the Raman spectra obtained provide insight into the strain distribution of the graphene layer. These findings are corroborated by a control experiment using gold nanoparticles with an additional silicate shell that prevents the transfer of electrons.

Graphene is patterned by electron beam lithography under systematic variation of the electron dose. Examination of the differently exposed regions of the graphene reveals that defects are induced in the graphene even at the lowest electron dose. The defect density increases linearly with the electron dose. Even by thermal annealing, the structural integrity of graphene cannot be fully restored. Therefore, a novel approach to patterning sensitive

XII Abstract

two-dimensional materials is presented that combines conventional processing methods with a subsequent transfer step of the patterned mask onto the 2D material. This separation of definition and application of the mask allows the lithographic process to be performed without exposing and potentially damaging the 2D material being processed.

These two aspects investigated in this work thus contribute substantially to the integration of hybrid materials consisting of plasmonic nanostructures and two-dimensional layered materials in future (opto-)electronic devices.

1. Einleitung

Materialien und die Möglichkeit, diese gezielt zu formen und zu manipulieren, sind seit Menschengedenken Motor des technologischen Fortschritts. Nicht ohne Grund klassifizieren wir vergangene Entwicklungsepochen der Menschheitsgeschichte wie die Stein-, Bronze- und Eisenzeit nach den Materialien, deren Prozessierung die Spitze der damaligen technologischen Möglichkeiten darstellte und die die Art der Menschen zu leben maßgeblich beeinflusste. Eine entsprechende Klassifizierung würde der Komplexität unserer heutigen technologischen Möglichkeiten wohl nicht gerecht werden. Nichtsdestotrotz sind es noch immer Materialien, die unsere moderne Welt formen, technologische Revolutionen ermöglichen und damit ganze Industrien verändern.

Kaum ein anderes Material hat die Menschheit in den letzten 60 Jahren derart geprägt wie Silizium. Elektronik auf Siliziumbasis konnte durch die Erfindungen des Bipolar- [1] und Metall-Oxid-Halbleiter-Feldeffekttransistors (engl. *metal-oxide-semiconductor field-effect transistor* (MOSFET)) [2] und der monolithischen Fertigung integrierter Schaltkreise (engl. *integrated circuit*, IC) auf nie dagewesene Weise miniaturisiert und vergünstigt werden [3, 4]. Die Geschwindigkeit, mit der sich diese Miniaturisierung vollzog, veranlasste Gordon E. Moore bereits 1965, das berühmte und nach ihm benannte Mooresche Gesetz zu formulieren, das eine Verdopplung der Integrationsdichte etwa alle 18 Monate prognostiziert [5, 6]. Auch wenn die Implikationen dessen damals womöglich nicht direkt greifbar erschienen, werden sie in der Rückschau bei Betrachtung der realisierbaren Geräte im Hinblick auf Größe und Rechenleistung und den damit verbundenen Auswirkungen auf das tägliche Leben auf eindrucksvolle Art deutlich.

So wie Silizium ausschlaggebend für den Übergang von Elektronenröhren hin zur Halbleitertechnologie war, könnte Graphen in vielen Anwendungsbereichen potentiell als Schlüssel zur Entwicklung neuer, disruptiver Technologien dienen. Graphen, ein atomar flacher Kristall aus Kohlenstoff mit hexagonaler Struktur, wurde erst 2004 gezielt durch Konstantin S. Novoselov und Andre K. Geim als Monolage isoliert [7]. In den folgenden Jahren wurden viele außergewöhnliche elektrische [8, 9], thermische [10] und mechanische [11] Eigenschaften des neuen zweidimensionalen Materials entdeckt, die es zum Teil grundlegend vom dreidimensionalen Graphit unterscheiden und nahelegen, dass Graphen andere Materialien in bestehenden Anwendungen ersetzen könnte [12–15].

Elektronen in Graphen bewegen sich als hätten sie keine Ruhemasse, was zu ballistischem Transport selbst bei Raumtemperatur und zu sehr hohen Beweglichkeiten führt [7, 16]. Graphen leitet Wärme etwa zehn mal besser als Kupfer und hält sechs Größenordnungen höheren Stromdichten stand [10, 17, 18]. Es ist das dünnste und stabilste je vermessene Material und gleichzeitig äußerst biegsam [19]. So wird fieberhaft daran geforscht, Graphen in bestehende Anwendungen zu integrieren, um diese zu verbessern. Graphen findet dabei Anwendung im Bereich der Energiespeicherung und -gewinnung [20–22], der Sensorik [23, 24], der nanoelektromechanischen Systemtechnik (NEMS) [25, 26] sowie der Elektronik und Spintronik [27, 28].

Um den Einstieg in den Markt zu beschleunigen, fördert unter anderem die Europäische Union seit 2013 die Erforschung und Kommerzialisierung von Graphen im Rahmen des *FET Graphene Flagship* mit einer Milliarde Euro [29, Stand 21.08.22] und die Wissenschaft stimmt sich gezielt in interdisziplinären Entwicklungsplänen ab [30, 31]. Dadurch gelang es in relativ kurzer Zeit Produkte zu entwickeln, die bereits vereinzelt die Marktreife erreicht haben oder zumindest kurz vor dieser stehen und die durch den Einsatz von Graphen substantziell profitieren [32–38].

Folgt man dem von Nobelpreisträger Herbert Kroemer [39] formulierten „*Lemma über die Anwendung neuer Technologien*“, so setzen sich neue Technologie allerdings vor allem in den Bereichen durch, in denen sie neue Anwendungen erst erschaffen. Dies könnte für Graphen gerade im Bereich der Photonik und Optoelektronik der Fall sein [40, 41]. Denn Graphen kann in aktuelle komplementäre Metall-Oxid-Halbleiter Technologie (engl. *complementary metal-oxide-semiconductor* (CMOS)) integriert werden und damit zu einer als *More than Moore* bezeichneten Diversifikationsstrategie beitragen, die auf zweckoptimierte Komponenten anstelle schierer Rechenleistung setzt [42, 43]. So bietet Graphen nicht nur eine quasi-lineare Dispersionsrelation bis zu etwa $\pm 4\text{ eV}$ um die Fermienergie und damit Absorption über ein breites Spektrum von UV-Strahlung bis hin zu kommerziell wichtigen Telekommunikationsfrequenzen im Bereich von THz [44, 45], sondern erlaubt aufgrund seiner hohen Ladungsträgerbeweglichkeit ebenso Hochfrequenzanwendungen [46, S. 756f][47].

Metallische nanoskalige Kontakte und Strukturen sind hierbei auf mehreren Ebenen von entscheidender Relevanz. Sie dienen nicht nur als elektrische Zu- und Ableitungen, sondern erlauben ebenso die gezielte laterale Modulation der Ladungsträgerdichte in Graphen [48–50]. Die dritte Ebene ist im Besonderen für optoelektronische Komponenten entscheidend. Denn in metallischen Nanostrukturen treten plasmonische Effekte auf, die sowohl ihre elektrischen Eigenschaften als auch ihr optisches Verhalten drastisch verändern können. So koppeln

plasmonische Nanostrukturen, ähnlich einer Antenne, sehr effizient an elektromagnetische Strahlung, deren Wellenlänge in etwa der Dimension der jeweiligen Struktur entspricht [51–53]. Dadurch weisen Hybridstrukturen aus Graphen und plasmonischen Nanostrukturen einen deutlich erhöhten Wirkungsquerschnitt für optische Absorption im Vergleich zu reinem Graphen auf [54–57].

Verantwortlich dafür ist die optische Anregung kollektiver Oszillation der freien Ladungsträger innerhalb der plasmonischen Struktur. Diese Oszillationen werden als lokalisierte Oberflächenplasmonen (engl. *localized surface plasmon* (LSP)) bezeichnet und führen zu einer immensen Verstärkung des elektrischen Nahfeldes. Die Anregung von LSPs ist ein resonanter Prozess und die Resonanzfrequenz wird durch die optischen Eigenschaften der Struktur selbst und die des umgebenden Mediums bestimmt. Die optischen Eigenschaften der Struktur ergeben sich wiederum aus dessen Material, Form und Größe [51–53]. Aufgrund dieses komplexen Parameterraums ist es möglich, plasmonische Strukturen zu designen, die für die Absorption unterschiedlichster Wellenlängen, Bandbreiten oder Polarisationsrichtungen des Lichtes optimiert sind. Durch Kombination unterschiedlich optimierter Strukturen zu einer Feldanordnung, kann ein entsprechendes Bauteil direkt auf Licht unterschiedlicher Wellenlänge oder Polarisation reagieren [58–63]. Die elektromagnetische Kopplung der individuellen Strukturen in einer solchen Anordnung ermöglicht darüber hinaus weitere Möglichkeiten, die optischen Eigenschaften des Ensembles zu modulieren [55, 64–67].

Angeregte LSPs können auch nicht-strahlend zerfallen und dabei energiereiche Elektronen-Loch-Paare (engl. *hot-carrier*) erzeugen [68–72]. Die Ladungsträger können dabei so viel Energie erhalten, dass sie die Kontaktbarriere zwischen plasmonischer Struktur und Graphen überwinden und ein Ladungstransfer stattfindet [73, 74]. Daraus kann ein zusätzlicher Photostrom [75–77] oder eine lokale Dotierung des Graphens resultieren, die bspw. zur Ausbildung eines pn-Übergangs führen kann [78, 79].

Die Verwendung von Gold als Material für plasmonische Nanostrukturen in entsprechenden Bauteilen ist aus unterschiedlichen Gründen vorteilhaft. Unter anderem weist der Kontakt zwischen Gold und Graphen, ausgehend von den Austrittsarbeiten, mit etwa 0.6 eV eine verhältnismäßig geringe Barrierenhöhe auf [48, 80] und die dielektrische Charakteristik von Gold führt typischer Weise zu stark ausgeprägten plasmonischen Resonanzen im sichtbaren bis nahinfraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums [53, 81, 82]. Außerdem ist Gold weitestgehend chemisch inert, wodurch die Langlebigkeit entsprechender Hybridstrukturen unter Umgebungsbedingungen gewährleistet wird.

Um das Potential derartiger Hybridstrukturen aus Graphen und plasmonischen Nanostrukturen voll ausschöpfen zu können, ist nicht nur ein umfassendes und grundlegendes Verständnis der beteiligten Prozesse und ihres komplexen Zusammenspiels, sondern ebenso eine möglichst ideale Realisierung der entsprechenden Strukturen unerlässlich. Die meisten Studien jedoch betrachten ausschließlich die Erhöhung des Photostroms und damit die Nahfeldverstärkung bzw. die Anzahl der injizierten Ladungsträger im Rahmen von Transportmessungen [57–59, 63, 75, 83] und vernachlässigen dabei die übrigen Komponenten der komplexen Wechselwirkung der plasmonischen Nanostrukturen mit Graphen. Außerdem wird in lithographischen Prozessen, die typischer Weise zur Strukturierung entsprechender Hybridstrukturen verwendet werden, energiereiche Strahlung zur Belichtung der verwendeten Lacke eingesetzt, die ebenfalls genügend Energie besitzen, um die darunterliegende Graphenschicht zu schädigen oder die intrinsischen Eigenschaften von Graphen zu verändern [84–96].

In dieser Arbeit soll deshalb auf der einen Seite der Einfluss Plasmon-induzierter energiereicher Ladungsträger aus plasmonischen Nanopartikeln injiziert in das darunter liegende Graphen im Rahmen ortsaufgelöster Mikro-Raman-Spektroskopie umfänglich untersucht und somit ein tiefer gehendes Verständnis der beteiligten Prozesse erlangt werden. Diese Methode erweist sich dafür als ideal, da das Raman-Spektrum von Graphen Rückschlüsse auf diverse Störeinflüsse zulässt und der zur Messung verwendete Laser bei geeigneter Wahl der Wellenlänge und Polarisationsrichtung die resonante bzw. nicht-resonante Anregung von LSPs und die Detektion des entsprechenden Raman-Spektrums sowohl simultan als auch am selben Ort erlaubt. Zusätzlich ermöglicht es die zur Verfügung stehende Ortsauflösung, einzelne Nanopartikel zu vermessen, was aufgrund der starken Abhängigkeit der plasmonischen Eigenschaften entsprechender Partikel von ihrer Form und Größe wünschenswert ist. Dadurch können im Rahmen von Rastermessungen um einzelne Partikel die Menge an transferierten Ladungsträgern in Abhängigkeit der relativen Position von Laserspot und Partikel und in Abhängigkeit der deponierten Leistung untersucht werden.

Auf der anderen Seite soll, um eine möglichst ideale Realisierung von großflächigen Hybridstrukturen gewährleisten zu können, eine Methode präsentiert und evaluiert werden, die auf konventionellen lithographischen Prozessen wie der Elektronenstrahl- (EBL) oder Photo-Lithographie (PL) basiert und den Nasstransfer vorstrukturierter Lackmasken erlaubt. Durch diesen zusätzlichen Prozessschritt kann sichergestellt werden, dass das zu strukturierende und empfindliche Graphen keinem Elektronenstrahl oder UV-Strahlung ausgesetzt und damit potentiell im Rahmen der Strukturierung beschädigt wird. Dies ermöglicht bspw. die systematische Anordnung von Nanopartikeln zu großen geordneten Feldern. Auch hierbei dient Raman-Spektroskopie als geeignete Methode, um zu demonstrieren, dass die Prozessie-

rung von Graphen mittels konventioneller EBL Defekte in signifikanter Anzahl in Graphen induziert.

In der vorliegenden Arbeit werden zunächst die Grundlagen der Raman-Spektroskopie an Graphen umfassend erläutert und der Einfluss potentiell relevanter Störfaktoren auf das Raman-Spektrum von Graphen diskutiert. Im Folgenden wird die optische Anregung sowie der strahlende und nicht-strahlende Zerfall von LSPs in Goldnanopartikeln und damit die Nahfeldverstärkung des elektrischen Feldes und die Generation von energiereichen Ladungsträgern besprochen. Zum Abschluss des Kapitels der theoretischen Grundlagen wird der Prozess des Ladungstransfers aus dem Nanopartikel in das Graphen und der entsprechende Kontakt kurz diskutiert. Die Ergebnisse des Projektes sind in zwei Publikationen veröffentlicht. In der ersten Veröffentlichung werden Goldnanopartikel-Graphen-Hybridstrukturen im Rahmen von ortsaufgelöster Raman-Spektroskopie untersucht. In der zweiten Veröffentlichung wird verdeutlicht, dass konventionelle Methoden zur Anordnung von Nanopartikeln auf Graphen Defekte in das Graphen induzieren können, und es wird ein Prozess präsentiert, durch den dies vermieden werden kann. Anschließend wird die Arbeit zusammengefasst und ein Ausblick im Hinblick auf die wissenschaftliche Einordnung, der im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse, gegeben.

2. Grundlagen

In diesem Kapitel sollen jene Grundlagen detailliert behandelt werden, die zum Verständnis der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente und daraus gewonnenen Erkenntnisse nötig sind. Das Kapitel setzt sich dabei aus drei Abschnitten zusammen. Zunächst wird die Raman-Spektroskopie an Graphen einschließlich der relevanten Störungseffekte besprochen. Im Anschluss werden die optischen Eigenschaften metallischer Nanopartikel anhand sphärischer Goldnanopartikel im Hinblick auf die Anregung von Oberflächenplasmonen und deren Zerfall in energiereiche Ladungsträger diskutiert. Zum Abschluss des Kapitels wird der Kontakt zwischen Graphen und Goldnanopartikeln behandelt.

2.1. Raman-Spektroskopie an Graphen

Raman-Spektroskopie gehört zu den Standardmethoden zur Untersuchung von Graphen. Dies liegt neben der einfachen und zerstörungsfreien Messmethodik daran, dass das Raman-Spektrum von Graphen äußerst sensitiv auf sowohl strukturelle Veränderungen als auch auf Veränderungen des elektronischen Systems reagiert, die durch äußere Einflüsse bedingt werden. Dadurch bietet die Raman-Spektroskopie die Möglichkeit, den Einfluss von externen elektrischen und magnetischen Feldern, mechanischer Verspannung, Temperaturänderungen, Dotierung und Unordnung zu bestimmen [97–101]. Um jedoch das volle Potential der Methode auszunutzen und die verschiedenen Effekte voneinander trennen zu können, wie es im Rahmen dieser Arbeit nötig ist, ist eine tiefgehende Kenntnis der zugrundeliegenden Prozesse der jeweiligen Raman-Moden unabdingbar.

Die der Raman-Spektroskopie zugrundeliegenden mikroskopischen Streuprozesse beinhalten sowohl die Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und dem elektronischen System, als auch die Wechselwirkung zwischen dem elektronischen und dem phononischen System. Entsprechend soll in diesem Kapitel das Verständnis der einzelnen Raman-Prozesse ausgehend von grundlegenden Eigenschaften wie der elektronischen und phononischen Struktur und der starken Elektron-Phonon-Kopplung in Graphen entwickelt werden. Zunächst wird allerdings eine kurze Einführung in die der Raman-Spektroskopie zugrundeliegenden Raman-Streuprozesse gegeben.

2.1.1. Grundlagen der Raman-Streuung

Raman-Streuung beschreibt den Prozess der inelastischen Streuung von Licht an periodischen Modulationen der elektrischen Suszeptibilität χ (Polarisierbarkeit α) im Festkörper (Molekül). Diese Modulationen können dabei von unterschiedlichen Kollektivanregungen (Quasiteilchen) verursacht werden. Zwar handelt es sich dabei überwiegend um Gitterschwingungen (Phononen), es ist aber auch von Plasmonen [102, 103], Magnonen [104, 105] und anderen elektronischen Anregungen bekannt [106, 107], dass sie zur Raman-Streuung beitragen können. Für die experimentelle Entdeckung des nach ihm benannten Effektes erhielt C.V. Raman 1930 den Physik Nobelpreis [108, 109].

Trifft elektromagnetische Strahlung im Bereich des sichtbaren Lichts auf ein Medium, so ist die Frequenz des oszillierenden elektrischen Feldes $\mathbf{E}(\omega)$ im Allgemeinen zu groß, als dass das Feld direkt mit Fluktuationen des lokalen Dipolmoments interagieren könnte, die durch Gitterschwingungen verursacht werden. Diese Art der Wechselwirkung tritt jedoch für IR-aktive Gitterschwingungsmoden im Rahmen der Infrarotabsorption auf. Allerdings sind die Elektronen der Atome in der Lage, dem Feld zu folgen und so kommt es zur Ausbildung eines induzierten oszillierenden elektrischen Dipols an jedem Atom, wodurch makroskopisch in erster Näherung eine Polarisation

$$\mathbf{P}(\omega) = \chi \mathbf{E}(\omega) \quad (2.1)$$

induziert wird [110, S. 468f.]. Dadurch nimmt das Medium Energie aus dem Feld auf, die es mit der gleichen Frequenz wieder abstrahlen kann. Die Strahlung kann als Streulicht detektiert werden und der zugrundeliegende Streuprozess wird als Rayleigh-Streuung bezeichnet. Die Oszillationen der mikroskopischen Dipole bzw. der makroskopischen Polarisation kann durch Gitterschwingungen moduliert werden. Die entsprechende Herleitung findet sich bspw. im Standardwerk von Peter Yu und Manuel Cardona [111, S. 375ff.]. Dadurch kommt es neben der Rayleigh-Streuung zur Ausbildung zweier Seitenbanden, die jeweils um den Betrag der Frequenz der Gitterschwingung zu höheren (Anti-Stokes) bzw. niedrigeren Frequenzen (Stokes) verschoben sind. Der entsprechende Prozess wird als Raman-Streuung bezeichnet. Klassisch kann der Raman-Effekt somit als Analogon zur Amplitudenmodulation in der Elektrotechnik verstanden werden [112, S. 150f./162f.]. Damit eine spezifische Schwingungsmode Raman-aktiv ist, muss die entsprechende periodische Auslenkung der Atome $\mathbf{Q}(t)$ zu einer Änderung der elektrischen Suszeptibilität

$$\left(\frac{\partial \chi}{\partial \mathbf{Q}} \right)_0 \neq 0 \quad (2.2)$$

führen [113, S, 185ff.]. Da χ im Allgemeinen ein Tensor zweiter Stufe ist, entscheidet zusätzlich die Streugeometrie darüber, ob ein gewisser Raman-Prozess beobachtet werden kann [114]. Symmetriebedingt ist es ebenso möglich, dass Schwingungsmoden des Gitters für keine Konfiguration Raman- oder IR-aktiv sind. Diese Moden bezeichnet man als „stumm“ (engl. *silent*).

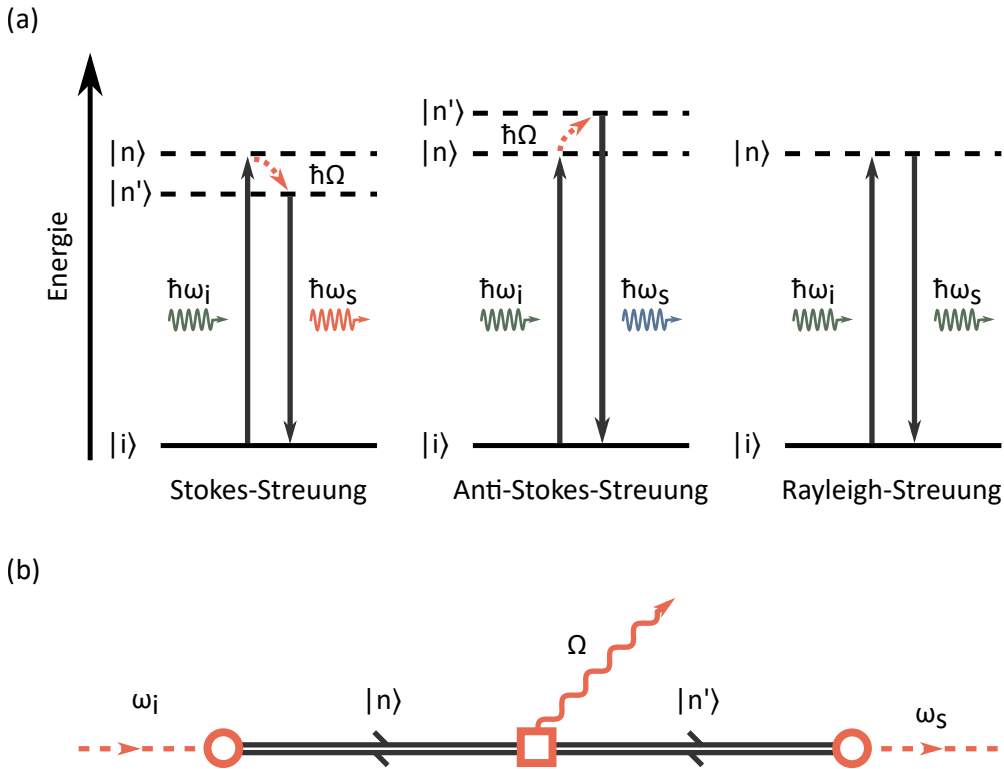


Abbildung 2.1.: Quantenmechanische Darstellung der Raman-Streuung. (a) Energieschemata der Stokes-, Anti-Stokes- und Rayleigh-Streuung. Für eine detaillierte Beschreibung siehe Text. (b) Feynman-Diagramm eines Elementarprozesses der Raman-Stokes-Streuung. Hierbei stehen gestrichelte Linien für propagierende Photonen, durchgezogene, schwarze Linien für propagierende Elektronen bzw. Löcher (abhängig von der Richtung des Pfeils) und geschwungene, orangene Linien für propagierende Phononen. Im Falle der Vertices steht ein Kreis für die Photon-Elektron-Wechselwirkung und ein Quadrat für die Elektron-Phonon-Wechselwirkung.

Quantenmechanisch kann ein Raman-Prozess als die Erzeugung (Stokes) bzw. Vernichtung (Anti-Stokes) eines Quantums der Gitterschwingung (Phonon) während des Streuprozesses verstanden werden. Ein einfallendes Photon mit Energie $\hbar\omega_i$ regt dabei das Medium durch

die Erzeugung eines Elektron-Loch-Paares von einem Ausgangszustand $|i\rangle$ in einen angeregten Zwischenzustand $|n\rangle$ an. Das Elektron-Loch-Paar wird durch die Emission (Stokes) bzw. Absorption (Anti-Stokes) eines Phonons mit Energie $\hbar\Omega$ in einen anderen Zustand $|n'\rangle$ gestreut und rekombiniert unter Emission eines gestreuten Photons mit Energie $\hbar\omega_s$, wodurch das System zurück in den Ausgangszustand $|i\rangle$ überführt wird (s. Abb. 2.1a). Die Zwischenzustände müssen keine elektronischen Eigenzustände des Systems sein. Je näher ein Zwischenzustand jedoch an einem Eigenzustand liegt, desto langlebiger ist, gemäß der Unschärferelation, die entsprechende Anregung und die Emission bzw. Absorption eines Phonons wird wahrscheinlicher. Handelt es sich bei einem der Zwischenzustände sogar um einen Eigenzustand des Systems, spricht man von resonanter Raman-Streuung [115]. Die Streuintensität kann in diesem Fall um mehrere Größenordnungen erhöht sein [113, S. 204ff.]. Da es sich in jedem Fall um einen abgeschlossenen Prozess handelt, gelten aufgrund der Energie- und Impulserhaltung die Beziehungen

$$\hbar\omega_i = \hbar\omega_s \pm \hbar\Omega \quad (2.3)$$

$$\hbar\mathbf{k}_i = \hbar\mathbf{k}_s \pm \hbar\mathbf{q} + \mathbf{G} \quad (2.4)$$

mit den Wellenvektoren \mathbf{k}_i und \mathbf{k}_s des einfallenden und gestreuten Photons, \mathbf{q} dem Wellenvektor des Phonons und einem reziproken Gittervektor \mathbf{G} [111, S. 377]. Das Plus- bzw. Minus-Zeichen stehen hierbei für einen Anti-Stokes- bzw. Stokes-Prozess. Die Differenz zwischen der Energie des einfallenden und gestreuten Photons wird als Raman-Verschiebung bezeichnet und historisch bedingt in Wellenzahlen, also inversen Zentimetern (cm^{-1}), angegeben. Da die Gitterkonstante a typischer Materialien im Bereich weniger Ångström liegt, gilt $\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_s \ll \frac{\pi}{a}$ (Diese Annahme ist für sichtbares Licht und bis in den UV Bereich gut erfüllt, für Röntgenstrahlung allerdings nicht mehr haltbar) [99, 116, 117]. Damit lässt sich Gl. (2.4) im Falle von Ein-Phononen-Prozessen nur mit Phononen nahe des Γ -Punktes ($\mathbf{q} \approx 0$) erfüllen. Durch die Emission zweier Phononen mit entgegengesetztem Wellenvektor, kann die soeben formulierte Bedingung allerdings immer zu

$$\mathbf{q} + (-\mathbf{q}) = 0 \quad (2.5)$$

erfüllt werden. Da \mathbf{q} *a priori* willkürlich gewählt werden kann, können grundsätzlich alle Phononen gleichermaßen zu einem Mehr-Phononen-Prozess beitragen, wodurch das resultierende Mehr-Phononen-Raman-Spektrum im Wesentlichen die Phononenzustandsdichte (engl. *phonon density of states* (PDOS)) abbildet [111, S. 390f.].

Die quantenmechanische Beschreibung der Raman-Prozesse kann mittels Störungstheorie erfolgen [111, S. 394ff.]. Es ist dabei hilfreich, die Prozesse jeweils als Feynman-Diagramme

darzustellen. Abb. 2.1b zeigt exemplarisch ein solches Feynman-Diagramm für den zeitlichen Ablauf des oben beschriebenen Ein-Phononen-Prozesses. Da die zeitliche Reihenfolge der einzelnen Vertizes grundsätzlich beliebig ist und lediglich zu jeweils unterschiedlichen Teilwahrscheinlichkeiten führt, tragen alle Permutationen einen gewissen Anteil zur Gesamtwahrscheinlichkeit des Prozesses bei. Für einen n -Phononen-Prozess erhält man somit $(n+2)!$ Feynman-Diagramme mit $n+2$ Vertizes. Störungstheoretisch handelt es sich also bei einem n -Phononen-Raman-Prozess um einen Prozess $(n+2)$ ter Ordnung. Häufig spricht man aber auch von einem Raman-Prozess n -ter Ordnung. Für den einzelnen Prozess aus Abb. 2.1b ergäbe sich eine durch Fermis Goldene Regel gegebene Übergangswahrscheinlichkeit von

$$P_{\text{ph}}(\omega_s) = \left(\frac{2\pi}{\hbar} \right) \left| \sum_{n,n'} \frac{\langle i | \hat{H}_{\text{em}}(\omega_s) | n' \rangle \langle n' | \hat{H}_{\text{ph}}(\Omega) | n \rangle \langle n | \hat{H}_{\text{em}}(\omega_i) | i \rangle}{[\hbar\omega_i - (E_n - E_i)][\hbar\omega_i - \hbar\Omega - (E_{n'} - E_i)]} \right|^2 \quad (2.6)$$

$$\times \delta[\hbar\omega_i - \hbar\Omega - \hbar\omega_s].$$

Hierbei bezeichnen \hat{H}_{em} und \hat{H}_{ph} die Hamiltonoperatoren der Wechselwirkung von Elektronen mit dem elektromagnetischen Feld (em) und mit Phononen (ph), $|i\rangle$ den Anfangszustand mit Energie E_i , $|n\rangle$ und $|n'\rangle$ Zwischenzustände mit den Energien E_n und $E_{n'}$, $\hbar\omega_i$ und $\hbar\omega_s$ die Energie des einfallenden und gestreuten Photons und $\hbar\Omega$ die Energie des emittierten Phonons (Stokes-Prozess). Für die Gesamtwahrscheinlichkeit des Prozesses müssten an dieser Stelle ebenfalls die übrigen fünf Permutationen in der Summe berücksichtigt werden [111, S. 398]. Jeder Term der Summe in Gl. (2.6) kann als komplexe Amplitude des Elementarprozesses mit den entsprechenden Zwischenzuständen verstanden werden, die sich überlagern, wodurch es zu Quanten-Interferenz kommen kann [99]. Die zuvor besprochene Resonanz eines Raman-Prozesses spiegelt sich in Gl. (2.6) durch Singularitäten wider, die dann auftreten, wenn ein Nenner Null wird. Dies kann auch für mehrere Faktoren der Fall sein und entsprechende Prozesse werden als Doppel- oder Tripel-Resonanz bezeichnet [99]. Defekte bzw. ihr Einfluss auf die Wellenfunktion kann bei niedriger Defektkonzentration ebenfalls störungstheoretisch behandelt werden. Dabei führt man ein entsprechendes Matrixelement der Elektron-Defekt-Streuung $\langle n | \hat{H}_{\text{def}}(\omega_i) | n' \rangle$ ein und betrachtet damit Defektstreuung gewisser Maßen als Phonon mit einer Frequenz von Null [99].

Aufgrund der linearen und lückenlosen Bandstruktur (s. Abschnitt 2.1.2), spielen Resonanzen (auch höherer Ordnung) in Graphen für quasi jede Anregung im sichtbaren Spektrum des Lichts und auch in Kombination mit Defekt-Streuung eine entscheidende Rolle.

2.1.2. Struktur von Graphen

In diesem Abschnitt sollen Graphens Kristallstruktur, sowie die resultierende Phonondispersionsrelation und elektronische Bandstruktur eingeführt werden. Diese stellen die erforderliche Grundlagen für die detaillierte Diskussion der Raman-Prozesse (s. Abschnitt 2.1.3) und Störungseffekte (s. Abschnitt 2.1.4) in den darauf folgenden Abschnitten dar.

Kristallstruktur

Die Elektronenkonfiguration von Kohlenstoff ($1s^2 2s^2 2p^2$) erlaubt die Ausbildung verschiedener Allotrope, die sich stark in ihren Eigenschaften unterscheiden. Im Falle von Diamant hybridisieren die Orbitale der $2s^2$ und $2p^2$ Elektronen zu vier sp^3 -Orbitalen ($1s^2 2[sp^3]^4$). Aufgrund der elektromagnetischen Abstoßung orientieren sich die Hybridorbitale mit größtmöglichem Abstand symmetrisch im Raum. Dies führt im Falle der vier sp^3 -Hybridorbitale zu einer Ausrichtung auf die vier Ecken eines regulären Tetraeders und zur Ausbildung der dreidimensionalen, kubischen Diamantstruktur, in der alle Hybridorbitale kovalente σ -Bindungen zu ihren Nachbarn eingehen. Damit sind alle Bindungsorbitale voll besetzt und es stehen keine freien Ladungsträger für den elektrischen Transport zur Verfügung.

Anders verhält es sich im Falle von Graphit. Denn nur zwei der drei p-Orbitale hybridisieren mit dem 2s-Orbital zu drei sp^2 -Hybridorbitalen ($1s^2 2[sp^2]^3 2p^1$). Die elektromagnetische Abstoßung der Orbitale führt in diesem Fall dazu, dass sich die Hybridorbitale in einer Ebene unter einem Winkel von jeweils 120° zueinander anordnen. Die jeweils nicht hybridisierten p_z -Orbitale zeigen senkrecht aus dieser Ebene und bilden ein delokalisiertes π -System aus, welches den elektrischen Transport innerhalb der Ebene ermöglicht. Die drei sp^2 -Orbitale bilden kovalente σ -Bindungen aus, wodurch sich eine zweidimensionale, hexagonale Struktur ausbildet. Die dreidimensionale Gitterstruktur von Graphit kommt durch eine parallele Stapelung dieser Schichten zustande. Diese werden mangels kovalenter Bindungen untereinander lediglich durch schwache Van-der-Waals-Wechselwirkungen zusammengehalten. Dies führt zu stark anisotropen Eigenschaften dieser sogenannten Van-der-Waals-Materialien [118] und ist im Falle von Graphit für die namensgebende Verwendung in Bleistiften verantwortlich, da sich die einzelnen Graphitschichten bei paralleler Scherung sehr leicht gegeneinander verschieben lassen und so für den zum Schreiben nötigen Abrieb sorgen.

Der Begriff *Graphen* für eine einzelne solche Graphitlage wurde in Anlehnung an die Nomenklatur polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK) 1994 von Hanns-Peter Boehm geprägt [119, 120]. Die Einheitszelle des Graphengitters ist zusammen mit dem entsprechenden reziproken Gitter in Abb. 2.2 dargestellt. Sie besteht aus zwei Kohlenstoff Atomen auf den nicht äquivalenten Positionen A und B, die einen Abstand von $a_{CC} \approx 142$ pm

zueinander einnehmen [121], wodurch sich eine Gitterkonstante von $a \approx \sqrt{3} \times 142 \text{ pm}$ ergibt. Analog zu den Atompositionen A und B sind die reziproken Hochsymmetriepunkte K und K' ebenfalls nicht äquivalent. Es ergeben sich zwei ausgezeichnete Richtungen innerhalb der Graphenebene, die in Anlehnung an die Form des Pfades durch das Gitter als *Armchair*- und *Zigzag*-Richtung bezeichnet werden. Die Unterscheidung dieser Richtungen spielt bspw. bei uniaxialer Dehnung (s. Abschnitt 2.1.4) und der anisotropen Leitfähigkeit von Kohlenstoffnanoröhren (engl. *carbon nanotubes*) und Graphen-Nanobändern (engl. *graphene nanoribbons*) eine entscheidende Rolle [9, 122–124].

Obwohl es Boehm *et al.* bereits 1962 gelang, sehr dünne Kohlenstoffschichten und womöglich auch einzelne Graphenlagen zu delaminieren [125, 126], konnten isolierte Graphenmonolagen erst 2004 durch die späteren Nobelpreisträger Konstantin Novoselov und Andre Geim als solche nachgewiesen werden [7]. Mittlerweile kann Graphen abhängig von der Verwendung und der nötigen Qualität neben der von Novoselov und Geim verwendeten mechanischen Exfoliation [127, 128] unter anderem mittels Nassphasenexfoliation (LPE) [129, 130], chemischer Synthese [131, 132], Reduktion von Graphenoxid [133, 134], Molekularstrahlepitaxie (MBE) [135–137] und chemischer Gasphasenabscheidung (CVD) [138–140] einschließlich des industriell relevanten Rolle-zu-Rolle Verfahrens hergestellt werden [141].

Bandstruktur

Graphens elektrische und optische Eigenschaften werden im Wesentlichen von den Elektronen bestimmt, die die nicht hybridisierten p_z -Orbitale besetzen. Diese bilden ein delokalisiertes π -Bindungssystem aus. Da es symmetriebedingt keinen Orbitalüberlapp zwischen den σ -bindenden sp^2 -Hybridorbitalen und den π -bindenden p_z -Orbitalen gibt, können diese unabhängig voneinander betrachtet werden, und es genügt innerhalb dieser π -Band-Näherung jedes Atom über ein einzelnes p_z -Orbital zu definieren [124]. Aufgrund dessen war es P. R. Wallace bereits 1947 möglich, die Bandstruktur des bindenden π - und antibindenden π^* -Bandes mittels eines simplen und damit weniger rechenintensiven *Tight-Binding*-Ansatzes zu bestimmen und entscheidende Merkmale der Bandstruktur von Graphen qualitativ vorherzusagen [142]. So weist die Bandstruktur sechs Berührstellen der π/π^* - bzw. der Valenz- und Leitungsbänder an den K und K' Punkten auf. Damit handelt es sich bei Graphen um ein Halbmetall bzw. einen Halbleiter mit einer Bandlücke von Null [8, 143]. In einem Bereich kleiner Energien um diese Berührstellen herum lässt sich die Elektronendispersionsrelation der π/π^* -Bänder über

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) \approx v_F |\mathbf{k}| + \mathcal{O}[(k/K)^2] \quad (2.7)$$

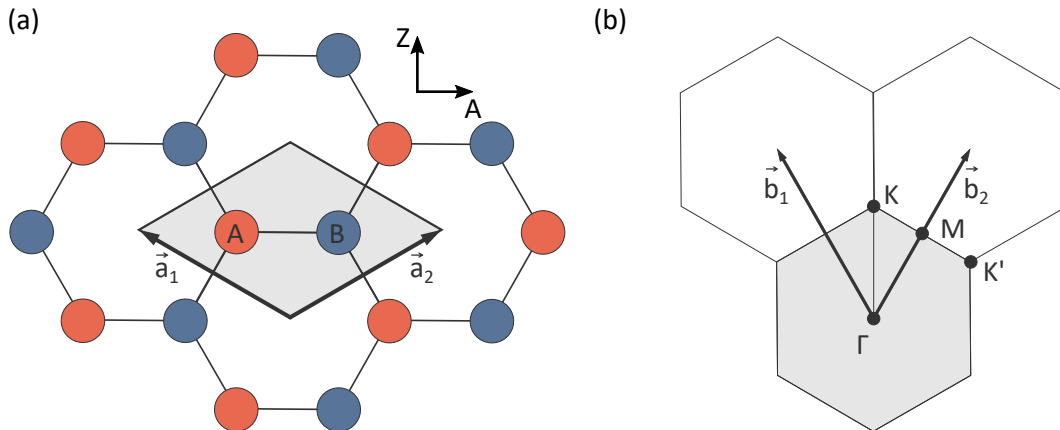


Abbildung 2.2.: (a) Schematische Darstellung eines Ausschnittes der Kristallstruktur von Graphen. Hierbei stellen die roten mit A und die blauen mit B bezeichneten Kreise die Kohlenstoffatome auf jeweils äquivalenten Gitterplätzen dar. Der grau hinterlegte Bereich repräsentiert eine mögliche primitive Einheitszelle des hexagonalen Gitters, die von den Gittervektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 aufgespannt wird. Das rechtwinklige Koordinatensystem zeigt die beiden ausgezeichneten Richtungen *Armchair* (A) und *Zigzag* (Z) an. (b) Schematische Darstellung eines Ausschnittes des aus der Gitterstruktur resultierenden reziproken Raumes von Graphen. Der grau hinterlegte Bereich repräsentiert hierbei die erste Brillouin-Zone mit den Hochsymmetriepunkten Γ , K , K' und M . \vec{b}_1 und \vec{b}_2 stellen die reziproken Gittervektoren dar. Das reziproke Gitter ist ebenfalls von hexagonaler Symmetrie.

als annähernd linear beschreiben. Der zugehörige Hamilton-Operator beschreibt Elektronen mit entsprechendem Wellenvektor \mathbf{k} dabei als ruhemasselose, chirale Dirac-Fermionen, die sich mit der Fermi-Geschwindigkeit v_F bewegen. Diese ist mit etwa 1×10^6 m/s 300 mal kleiner als die Lichtgeschwindigkeit [13]. Dadurch können Phänomene der Quantenelektrodynamik in Graphen beobachtet werden [8, 144–146]. Entsprechend werden besagte Berührstellen als „Dirac-Punkte“ (engl. *Dirac point*) und die im Dreidimensionalen kegelförmig verlaufende Dispersionsrelation um die K/K' -Punkte als „Dirac-Kegel“ (engl. *Dirac cones*) bezeichnet [9].

Berücksichtigt man innerhalb des *Tight-Binding*-Ansatzes ebenfalls Wechselwirkungen mit übernächsten Nachbarn und quadratische Terme in Gl. (2.7), so ergibt sich daraus eine trigonale Verzerrung der Äquienergielinien um die K/K' -Punkte, die damit von der idealen Form eines Kegels abweichen (s. Abb. 2.3b). Zusätzlich wird die Elektron-Loch-Symmetrie gebrochen und die π - und π^* -Bänder weisen eine Asymmetrie auf. Abb. 2.3a zeigt schematisch den relevanten Ausschnitt der Bandstruktur der π - und π^* -Bänder um einen K -Punkt. Hierbei werden die Abweichung von der idealen Kegelform und die Asymmetrie der Bänder deutlich [147].

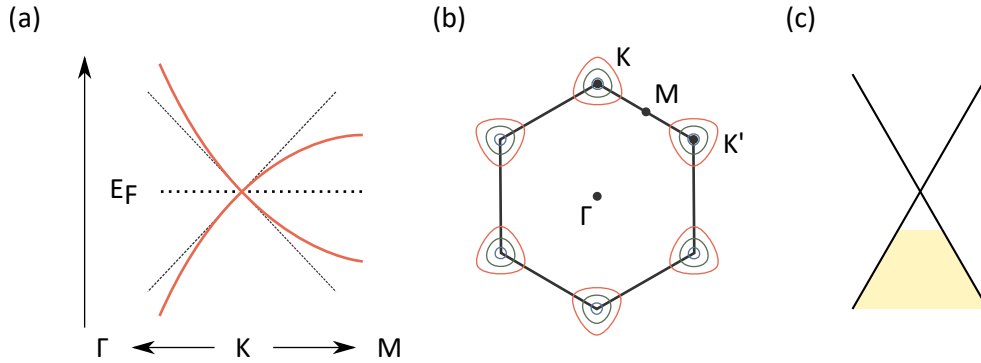


Abbildung 2.3.: Schematische Darstellungen der π - und π^* -Bänder um die K/K' -Punkte. (a) Schematische Darstellung eines Dirac-Kegels entlang zweier Hochsymmetrierichtungen (rote Linie). Zusätzlich ist als Referenz eine idealisierte Kegelform eingezeichnet. (b) Darstellung der trigonalen Verzerrung anhand der Äquienergielinien um die K/K' -Punkte. (c) Idealisierter Dirac-Kegel, wie er im weiteren Verlauf der Arbeit zur Illustration verwendet wird. Der gelb gefüllte Bereich stellt dabei die Besetzung der Bänder dar.

Eine noch größere Übereinstimmung mit experimentell bestimmten Bandstrukturen kann dadurch erreicht werden, dass zusätzlich Elektron-Elektron-Wechselwirkung berücksichtigt wird, die zu einer Renormierung der Bänder um die Dirac-Punkte führt [148, 149]. In *ab initio* Rechnungen können diese bspw. im Rahmen der GW-Näherung innerhalb der Dichtefunktionaltheorie (DFT) berücksichtigt werden [150, 151].

Da diese zusätzlichen Effekte zumindest bei der qualitativen Erklärung der auftretenden Raman-Prozesse keine wesentliche Rolle spielen, werden im weiteren Verlauf der Arbeit schematische Darstellungen des Dirac-Kegels verwendet (s. Abb. 2.3c), die eine symmetrische lineare Dispersion der Elektronen und Löcher darstellen.

Phonondispersionsrelation und Elektron-Phonon-Kopplung

Graphen gehört bezüglich seiner Symmetrie zur Punktgruppe D_{6h} (Schoenflies) bzw. $6/mmm$ (Hermann-Mauguin)[152, 153]. Der zweiatomigen Basis entsprechend bilden sich $3N = 6$ Phononenzweige aus. Am Γ -Punkt können den Zweigen entsprechend der Gruppentheorie die folgenden Symmetrien zugeordnet werden [154, 155]:

$$\Gamma_{\text{Opt}} = A_{2u} \oplus B_{2g} \oplus E_{1u} \oplus E_{2g} \quad (2.8)$$

A_{2u} und E_{1u} entsprechen den drei Translationen der Graphenebene (akustische Moden), B_{2g} entspricht einem optischen Phonon, bei dem die Kohlenstoffatome senkrecht zur Ebene

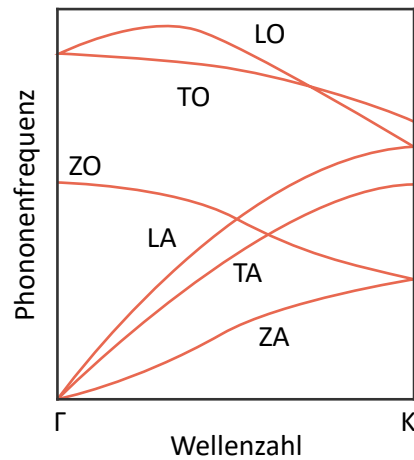


Abbildung 2.4.: Schematische Darstellung der Phononendispersionsrelation entlang der Hochsymmetrierichtung zwischen Γ - und K -Punkt.

oszillieren und E_{2g} entspricht einer zweifach entarteten optischen Mode, bei der die Kohlenstoffatome innerhalb der Graphenebene schwingen [155]. Die letztgenannte E_{2g} Mode ist außerdem als einzige Raman-aktiv. Abseits des Γ -Punktes werden die sechs Phononenzweige entsprechend ihrer Ausbreitungsart als longitudinal oder transversal optisch, LO bzw. TO, bzw. longitudinal oder transversal akustisch, LA bzw. TA, bezeichnet (s. Abb. 2.4). Es gibt somit jeweils zwei transversale und einen longitudinalen Zweig. Bei Graphen werden die beiden senkrecht zur Graphenebene schwingenden Moden zur genaueren Unterscheidung als ZO und ZA bezeichnet [156].

Da die optischen Phononen am Γ - und um die K/K' -Punkte hauptsächlich für die beobachtbaren Raman-Moden verantwortlich sind, gilt ihnen besondere Aufmerksamkeit. In Graphen koppeln optische Phononen aufgrund der besonderen Bandstruktur über die Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren stark an das elektronische System. Dieser Prozess kann analog zur Paarbildung in der Quantenelektrodynamik (QED) betrachtet werden und führt zu einer Renormierung der Phononenenergie, die störungstheoretisch beschrieben werden kann [157–160]. Die resultierenden Divergenzen in der Phonondispersionsrelation wurden bereits 1959 von Walter Kohn für Metalle beschrieben [161]. Er zeigte, dass die Abschirmung der Ionenrümpfe durch Leitungselektronen nur für solche Phononen gegeben ist, deren Wellenvektor \mathbf{q} zwei

Punkte \mathbf{k}_1 und \mathbf{k}_2 der Fermi-Oberfläche zu

$$\mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_1 + \mathbf{q} \pm \mathbf{G} \quad (2.9)$$

mit einem reziproken Gittervektor \mathbf{G} verbindet. In idealem Graphen ist das π -Band bei $T = 0\text{K}$ bis zu den Dirac-Punkten gefüllt bzw. die Fermi-Energie liegt auf Höhe dieser Punkte. Damit besteht die Fermi-Oberfläche aus genau jenen sechs Zuständen an den Hochsymmetriepunkten K/K' . Gl. (2.9) kann also sowohl mit $\mathbf{q} = 0$ als auch mit $\mathbf{q} = \mathbf{K}$ erfüllt werden. Die an diesen Punkten in Graphen auftretenden Kohn-Anomalien wurden zuerst in 2004 von Piscanec *et al.* theoretisch beschrieben [162, 163]. Sie konnten zeigen, dass keine Elektron-Phonon-Kopplung (EPC) für TO Phononen um Γ und nur eine vernachlässigbare EPC für LO Phononen um K/K' auftritt und die entsprechende Kohn-Anomalie bei $\mathbf{q} = 0$ somit nur LO Phononen bzw. jene bei $\mathbf{q} = \mathbf{K}$ im Wesentlichen nur TO Phononen betrifft. Außerdem fanden sie eine lineare Dispersion der beteiligten Phononenzweige um die beiden Kohn-Anomalien und eine Proportionalität zwischen der Steigung dieser linearen Dispersion und dem Verhältnis des Quadrats des Matrixelements der EPC und der Steigung der π -Bänder um die Fermi-Energie (der Fermi-Geschwindigkeit v_F). Da aufgrund der starken EPC auch bei der Phononendispersion Vielteilchenphänomene berücksichtigt werden müssen, erreicht auch in diesem Fall eine *ab initio* Rechnung im Rahmen der GW-Näherung der DFT eine hohe Übereinstimmung mit experimentellen Daten [164, 165].

Diese Ergebnisse, zusammen mit der Tatsache, dass die Form der Fermi-Oberfläche abhängig vom Ladungszustand des Graphens ist, werden eine entscheidende Rolle bei der Interpretation des Einflusses externer Störungseffekte auf die Raman-Prozesse haben. Dieser Einfluss wird in Abschnitt 2.1.4 diskutiert.

2.1.3. Raman-Prozesse in Graphen

In Abb. 2.5 ist ein Stokes-Raman-Spektrum einer typischen Graphenprobe mit Defekten dargestellt, das die markantesten Raman-Moden von Graphen, die D-, G-, D'- und 2D-Mode zeigt. Das Auftreten der D- und D'-Mode ist dabei an die Präsenz von Defekten gekoppelt, da die zugrundeliegenden Raman-Prozesse neben der Phononen-Streuung ebenfalls elastische Defektstreuung als Teilprozesse beinhalten. Jene Prozesse hingegen, die zur G- und 2D-Mode führen, beruhen lediglich auf der Streuung an Phononen und benötigen keine Defekte zu ihrem Auftreten. Sie sind entsprechend intrinsisch. Die Prozesse, die zu den jeweiligen Raman-Moden führen, sollen im Folgenden ausführlich diskutiert werden. Da im Rahmen der gesamten Arbeit ausschließlich Stokes-Raman-Spektren detektiert wurden, wird bei der Erläuterung der Prozesse nur von Stokes-Prozessen ausgegangen.

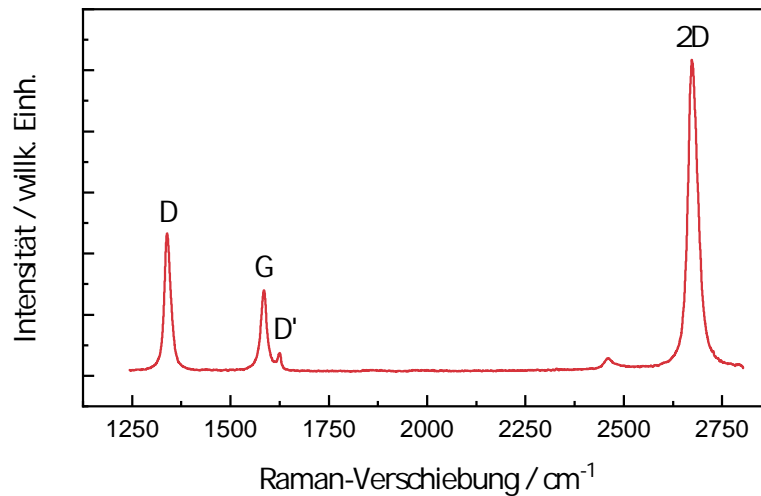


Abbildung 2.5.: Raman-Spektrum von einer Graphenprobe, in der mittels Elektronenbeschuss Defekte induziert wurden. Das Spektrum wurde mit einer Anregungswellenlänge von 514.5 nm aufgenommen.

Prozesse erster Ordnung

Wie bereits in Abschnitt 2.1.2 besprochen, existiert in Graphen aus Gründen der Symmetrie nur eine Raman-aktive Mode, die aus einem Raman-Prozess erster Ordnung resultiert. Dabei handelt es sich um die am Γ -Punkt entartete E_{2g} -Mode, die im Raman-Spektrum (Abb. 2.5) mit G bezeichnet wird. Die entsprechenden Auslenkungsmuster der Kohlenstoffatome sind in Abb. 2.6a dargestellt. Die G-Mode ist charakteristisch für sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff (benötigt keine intakten Sechsringe [166]) und das entsprechende Phonon besitzt für Graphen eine Energie von etwa $\omega_G = 1580 \text{ cm}^{-1}$ [167], wobei die genaue Position von äußeren Einflüssen (s. Abschnitt 2.1.4) abhängt.

Bei der G-Mode handelt es sich um einen typischen Ein-Phononen-Prozess, wie er in Abschnitt 2.1.1 beschrieben wurde. Ein solcher Prozess ist in Abb. 2.7a schematisch im k -Raum dargestellt. Aufgrund Graphens linearer Elektronendispersion existieren quasi unabhängig von der Anregungswellenlänge auch zwei resonante Elementarprozesse - eine einlaufende und eine gestreute Resonanz. Es handelt sich somit also grundsätzlich um einen resonanten Prozess. Zwischen den beiden Elementarprozessen kommt es allerdings zur destruktiven Quanteninterferenz, sodass sie somit keinen übergeordneten Anteil zur Gesamtübergangswahrscheinlichkeit und damit zur Intensität der G-Mode beitragen [168, 169]. Insofern wird die G-Mode in der Literatur typischerweise als nicht-resonant bezeichnet [99]. Im Vorgriff auf

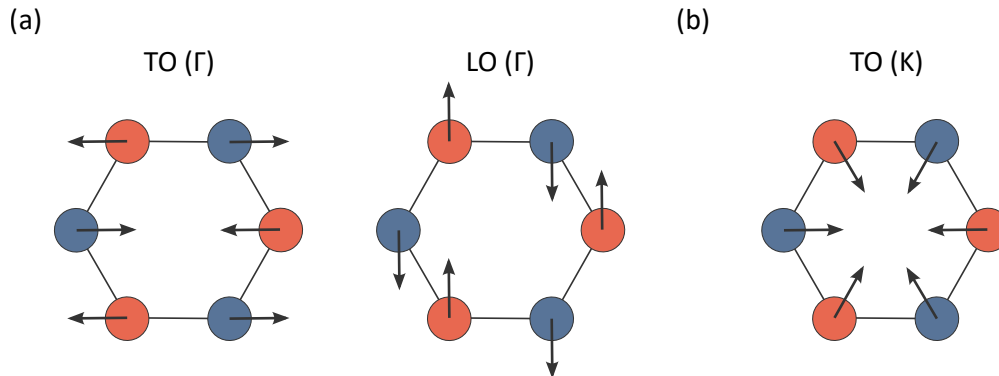


Abbildung 2.6.: Auslenkungsmuster ausgewählter Eigenmoden am Beispiel einer Grapheneinheitszelle (a) Auslenkungsmuster der entarteten E_{2g} -Mode am Γ -Punkt aufgeteilt in die Beiträge der beteiligten LO und TO Zweige. (b) Auslenkungsmuster der A_1' -Mode am K-Punkt.

Abschnitt 2.1.4 soll an dieser Stelle schon erwähnt sein, dass es allerdings durch die Verschiebung des chemischen Potentials möglich ist, einen der beiden resonanten Elementarprozesse durch Pauli-Blockung zu unterdrücken und somit die Intensität der G-Mode signifikant zu verstärken [170, 171].

Die lineare Elektronendispersion von Graphen, genauer gesagt die daraus resultierende lineare Elektronenzustandsdichte (DOS) im Bereich der Dirac-Punkte führt zusätzlich zu elektronischer Raman-Streuung (ERS), deren Intensität proportional zur Frequenz der gestreuten Strahlung ist. Dadurch kommt es zur Interferenz des diskreten Lorentz-verteilten Phononenspektrums und des kontinuierlichen ERS-Spektrums. Die Mode entwickelt dadurch eine Asymmetrie und lässt sich mit einer Breit-Wigner-Fano-Linienform beschreiben [172–175]. Da der Fano-Faktor allerdings relativ klein ist und aufgrund von Pauli-Blockung zusätzlich abnimmt, sobald sich das chemische Potential vom Dirac-Punkt entfernt [174–176], hat dieser Effekt nur einen sehr geringen Einfluss auf Frequenz und Breite der G-Mode und wird deshalb im Rahmen dieser Arbeit vernachlässigt. So wird die G-Mode (wie die anderen Moden auch) im experimentellen Teil der Arbeit stets mit einer Lorentz-Funktion angepasst.

Prozesse zweiter Ordnung

Bei den anderen drei Moden, deren Banden hier diskutiert werden sollen, handelt es sich jeweils um Raman-Prozesse zweiter Ordnung. Für eine Anregungswellenlänge von 514.5 nm liegen die D-, D'- und 2D-Mode bei einer Raman-Verschiebung von je etwa 1350 cm^{-1} , 1620 cm^{-1} und 2700 cm^{-1} [167, 177]. Der für die D'-Mode verantwortliche Prozess, involviert

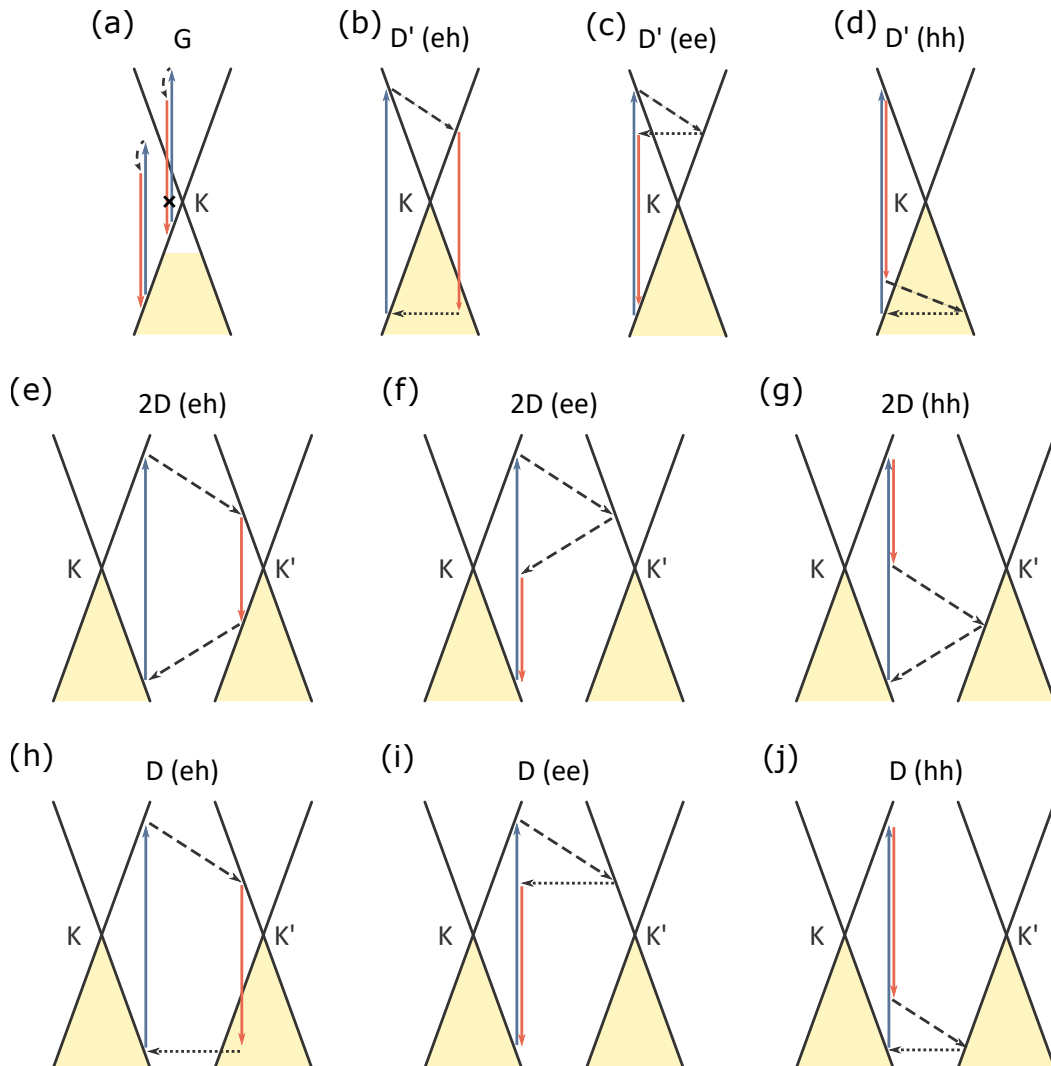


Abbildung 2.7.: Darstellung ausgewählter Stokes-Raman-Prozesse im k -Raum. Gezeigt ist jeweils die elektronische Bandstruktur um einen K bzw. K' -Punkt (schwarze, durchgezogene Linien) mit den besetzten Zuständen (gelbe Fläche). Die Absorption eines Photons wird durch blaue Pfeile und die Emission eines Photons wird durch rote Pfeile repräsentiert. Schwarze, gestrichelte Linien stellen die Emission von Phononen und schwarze, gepunktete Linien die elastische Streuung an Defekten dar. Für eine detaillierte Beschreibung der Prozesse siehe Text.

dabei die Emission eines LO Phonons nahe des Γ -Punktes und eine elastische Defektstreuung, um die Impulserhaltung zu gewährleisten. Die D-Mode resultiert aus einem Prozess, der ebenfalls eine elastische Defektstreuung beinhaltet und in diesem Fall ein TO Phonon nahe eines

K/K' -Punktes (A'_1 Symmetrie an K/K' -Punkten) emittiert. Das Auslenkungsmuster des entsprechenden Phonons ist in Abb. 2.6b dargestellt. Bei der 2D-Mode (teilweise als G'-Mode bezeichnet [178]) handelt es sich um einen Oberton der D-Mode. Der zugrundeliegende Prozess beruht entsprechend auf der Emission zweier TO A_1 -Phononen mit entgegengesetztem Wellenvektor, sodass die Impulserhaltung gänzlich ohne Defektstreuung erfüllt werden kann [97, 99]. Für die Anregung der Phononen mit A'_1 -Symmetrie sind, anders als im Falle der G-Mode, im Wesentlichen intakte Sechsringordnungen erforderlich, sodass sowohl die D- als auch die 2D-Mode nicht in amorphem sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff beobachtet werden können [166].

Wie bereits in Abschnitt 2.1.1 besprochen, bilden Prozesse höherer Ordnung im Allgemeinen die PDOS im Raman-Spektrum ab. Dass es im Falle von Graphen also zur Ausbildung entsprechend definierter Moden kommt, lässt sich im Rahmen von Doppel- bzw. Multiresonanzprozessen erklären [155, 167, 179–184]. Abb. 2.7b-j zeigt eine Auswahl der Elementarprozesse, die zur Ausbildung der 2D-, D- und D'-Mode führen, da deren Wahrscheinlichkeit durch entsprechende Resonanzen deutlich erhöht ist. Zusätzlich zur resonanten Anregung eines Elektron-Loch-Paares verbindet die Streuung an einem Phonon mit Wellenvektor \mathbf{q} zwei elektronische Eigenzustände mit Wellenvektoren \mathbf{k} und $\mathbf{k} - \mathbf{q}$. Diese Bedingung kann sowohl durch *Intra-Valley*- (\mathbf{q} nahe an Γ , D'-Mode) als auch über *Inter-Valley*-Streuung (\mathbf{q} nahe an K/K' , D- und 2D-Mode) erfüllt werden.

Die resonante Anregung des Elektron-Loch-Paares tritt für k -Werte auf, die proportional zur Energie des anregenden Photons weiter von den K/K' -Punkten entfernt liegen. Entsprechend ist auch der q -Wert des Phonons, das die beiden reellen Zwischenzustände durch Streuung miteinander verbindet, von der Energie des anregenden Photons abhängig. Mit zunehmender Photonenenergie wird $|\mathbf{q}|$ sowohl für *Intra*- als auch für *Inter-Valley*-Streuung kleiner. Wegen der durch die Kohn-Anomalie hervorgerufenen „linearen“ Phononendispersion um die K/K' -Punkte (s. Abschnitt 2.1.2) resultiert somit ein dispersives Verhalten der D- und 2D-Mode, deren Position im Raman-Spektrum sich linear mit der Anregungsenergie zu höheren Frequenzen verschiebt [185, 186]. Die Steigung der Dispersion beträgt dabei etwa $50 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ für die D-Mode und den doppelten Wert (etwa $100 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$) für die 2D-Mode. Im Rahmen des für die D'-Mode verantwortlichen Prozesses, werden LO Phononen nahe des Γ -Punktes emittiert. Aufgrund der schwächeren EPC besitzt der Zweig eine deutlich geringere Steigung, wodurch die D'-Mode lediglich eine Dispersion von etwa $10 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ aufweist [187].

Auch im Falle der Prozesse zweiter Ordnung spielen Interferenzeffekte eine entscheiden-

de Rolle [115, 183]. So können die Elementarprozesse aus Abb. 2.7 danach unterschieden werden, ob jeweils Elektron oder Loch gestreut werden. Es existieren also Kombinationen, in denen (I) das Elektron zweimal gestreut wird (ee) (s. Abb. 2.7c,f,i), (II) das Loch zweimal gestreut wird (hh) (s. Abb. 2.7d,g,j) und (III) Elektron und Loch jeweils einmal gestreut werden (eh und he) (s. Abb. 2.7b,e,h). Destruktive Interferenz tritt im Falle von ee- und hh-Prozessen auf, sodass die Streuwahrscheinlichkeit der jeweiligen Prozesse von den eh- und he-Prozessen dominiert wird [184, 188]. Hinzukommt die Tatsache, dass in Raman-Prozessen mit einer geraden Anzahl an emittierten Phononen, wie der 2D-Mode, für eh- und he-Prozesse Tripelresonanzen (s. Abb. 2.7e) möglich sind, die eine nochmals höhere Streuwahrscheinlichkeit aufweisen. Da für diese Prozesse jeder Zwischenzustand einem Eigenzustand des Systems entspricht, spricht man häufig von voller Resonanz [188, 189].

Die 2D-Mode weist eine asymmetrische, bimodale Linienform auf [190, 191]. Dieses Verhalten lässt sich durch eine Asymmetrie zwischen elektronischer und phononischer Dispersion erklären. Diese bewirkt, dass aufgrund der trigonalen Verzerrung der Dirac-Kegel um die K/K' -Punkte (s. Abschnitt 2.1.2) Phononen mit unterschiedlichem Wellenvektor \mathbf{q} und entsprechend unterschiedlicher Frequenz Ω zur Erfüllung der Resonanzbedingung emittiert werden [165, 184, 192]. Da es sich bei der 2D-Mode um einen Oberton der D-Mode handelt, sind beide Moden von dem Effekt betroffen [184, 192]. Eine der beiden Komponenten wird dabei dominant angeregt, wobei der Intensitätsunterschied zwischen den beiden Anteilen mit zunehmender Anregungsfrequenz zunimmt und damit im Wesentlichen für Anregung im Nahinfrarot (NIR) zu einer merklichen Asymmetrie der 2D-Mode führt [190]. Insofern kann die Linienform der 2D-Mode im Experiment typischerweise als einzelne Lorentz-Funktion beschrieben werden [97, 167, 177].

Die hier präsentierte Theorie der Doppelresonanz gilt zwar als weitestgehend akzeptiert, nichtsdestotrotz soll an dieser Stelle erwähnt werden, dass Heller *et al.* in 2016 eine alternative Erklärung der Raman-Prozesse im Rahmen der Kramers-Heisenberg-Dirac-Theorie veröffentlicht haben [193]. Damit können die Autoren durch eine Störungstheorie zweiter Ordnung (Die Doppelresonanz ist vierter Ordnung) Charakteristika wie bspw. die Defekt-induzierte D-Mode und deren dispersives Verhalten beschreiben. Inwiefern diese Theorie sich allerdings durchsetzt, bleibt zum jetzigen Zeitpunkt abzuwarten.

2.1.4. Störungseffekte

Aufgrund der starken Kopplung zwischen Elektronen und Phononen (s. Abschnitt 2.1.2) reagieren Raman-Moden in Graphen nicht nur sensitiv auf Störungen des Gitters, sondern ebenso auf Störungen des elektronischen Systems. In diesem Abschnitt sollen mittels Verschiebung

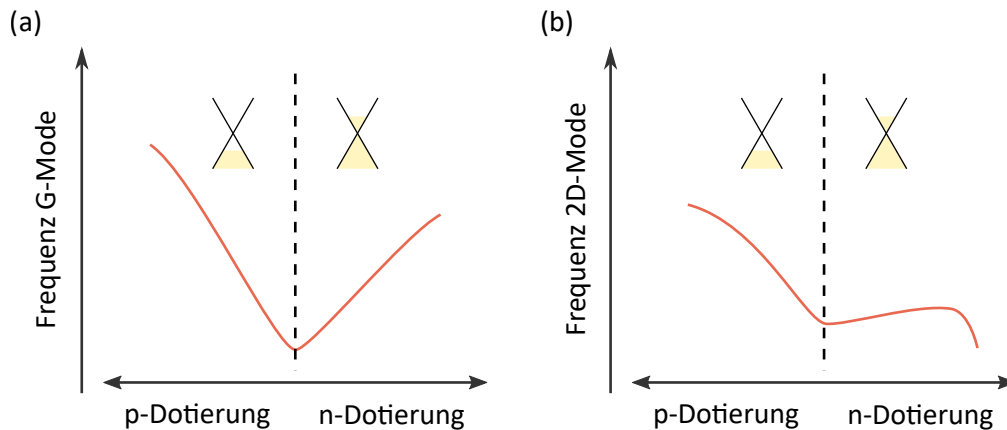


Abbildung 2.8.: Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Frequenzen der (a) G- und (b) 2D-Mode von der Ladungsträgerdichte. Die gestrichelte, vertikale Linie stellt in beiden Abbildungen den Neutralpunkt dar.

des elektrochemischen Potentials, dielektrischer Abschirmung, mechanischer Verspannung, Variation der Temperatur sowie struktureller Unordnung und Defekten, die im Rahmen dieser Arbeit relevanten Störungseffekte und ihr Einfluss auf das Raman-Spektrum von Graphen betrachtet werden. Dabei werden die jeweiligen Effekte zunächst separat betrachtet. Ihr Zusammenspiel wird am konkreten Beispiel im Rahmen der experimentellen Untersuchung diskutiert.

Verschiebung des elektrochemischen Potentials

Eine entscheidende Eigenschaft im Bezug auf die potentielle Verwendung in (opto-)elektronischen Bauteilen ist der ausgeprägte ambipolare Feldeffekt, der in Graphen beobachtet werden kann [7, 13]. Dabei wird die Ladungsträgerdichte und damit das elektrochemische Potential in Graphen durch das Anlegen eines externen elektrischen Feldes variiert. Diese Variation wirkt sich ebenfalls auf die Frequenz und Linienbreite der Raman-Moden aus. Da in der Literatur typischerweise nicht zwischen elektrochemischem Potential und Fermi-Energie unterschieden wird, werden die Begriffe in diesem Abschnitt ebenfalls synonym verwendet, wobei deutlich gemacht wird, für welche Temperatur welche Aussage gilt.

Abb. 2.8(a) zeigt schematisch die Abhängigkeit der Position der G-Mode von der Ladungsträgerdichte [194–197]. Diese weist ein Minimum auf, wenn die Fermi-Energie am Dirac-Punkt liegt und somit keine Dotierung vorliegt. Für steigende Ladungsträgerdichten erhöht sich die Frequenz der G-Mode sowohl für n- als auch für p-Dotierung.

Das beschriebene Verhalten lässt sich im Wesentlichen durch zwei Effekte erklären. Das Kristallgitter expandiert mit zunehmender Dichte an Elektronen, wodurch es zu einer Reduktion der Kraftkonstante und somit zu einer Reduktion der Phononenfrequenzen kommt [101, 197, 198]. Im Fall von p-Dotierung verhält es sich entsprechend entgegengesetzt. Der zweite Effekt betrifft die in Abschnitt 2.1.2 besprochene Kohn-Anomalie. Deren Ursprung basiert auf der Renormierung der Phononenenergie aufgrund des möglichen Zerfalls von Phononen mit Wellenvektor $\mathbf{q} = 0$ in Elektron-Loch-Paare. Mit zunehmendem Betrag der Fermi-Energie $|E_F|$ wird deren Erzeugung für entsprechende Phononen aufgrund von Pauli-Blockung und die Renormierung der Phononenenergien unterdrückt. Aufgrund der linearen Elektronendispersion um K/K' -Punkte bzw. der daraus resultierenden linearen Elektronenzustandsdichte führt dieser Effekt für große Dotierkonzentrationen zu einer Verschiebung der Frequenz der G-Mode $\Delta\omega_G \propto |E_F|$ [157, 199]. In Kombination aus beiden Effekten resultiert eine leichte Asymmetrie zwischen n- und p-Dotierung (s. Abb. 2.8(a)). Die starke EPC bzw. die Renormierung hat ebenfalls einen erheblichen Einfluss auf die Linienbreite der G-Mode. Für $T = 0$ K folgt daraus eine konstante Linienbreite für $|E_F| < \hbar\omega_G/2$, die für $|E_F| > \hbar\omega_G/2$ abrupt auf ihr Minimum abfällt. Bei Raumtemperatur ist dieser Übergang aufgeweicht [157, 194, 199].

Die Lage der Fermi-Energie hat ebenfalls einen Einfluss auf die $\mathbf{q} \approx \mathbf{K}$ Phononen, die zur D- und 2D-Mode führen. Da es sich bei der 2D-Mode um einen Oberton der D-Mode handelt, reicht es, im Folgenden diesen Einfluss im Falle der 2D-Mode zu beschreiben. Abb. 2.8(b) zeigt schematisch die Position der 2D-Mode in Abhängigkeit der Ladungsträgerdichte. Mit zunehmender p-Dotierung wird die Frequenz der 2D-Mode ebenfalls größer, wobei sich bei zunehmender n-Dotierung zunächst ein Plateau annähernd konstanter Frequenz ausbildet und die Frequenz anschließend bei einer weiteren Zunahme der Elektronendichte rasch abnimmt [197, 200, 201]. Das *et al.* gingen 2008 davon aus, dass dieses Verhalten einzig durch den Effekt der Gitterexpansion bzw. -kontraktion zu erklären wäre, da die beim Raman-Prozess involvierten Phononen ausreichend weit von der $\mathbf{q} = \mathbf{K}$ Kohn-Anomalie entfernt seien, um Effekte der EPC nicht berücksichtigen zu müssen [197]. Neuere Veröffentlichungen legen allerdings die Vermutung nahe, dass im Falle der $\mathbf{q} \approx \mathbf{K}$ Phononen mit zunehmender Ladungsträgerdichte ein weiterer Renormierungsprozess der Phononenenergie durch Intrabandanregung ermöglicht wird, der zu einer Erniedrigung der 2D-Moden Frequenz führt [171, 202, 203]. In diesem Modell lässt sich ebenfalls die Zunahme der Linienbreite der 2D-Mode mit zunehmender Ladungsträgerdichte erklären [170], da die Phononenlebensdauer durch den entsprechenden Zerfallskanal verkürzt wird.

Ein dritter Effekt, der in diesen Modellen nicht enthalten ist, ist die Elektron-Elektron-Wechselwirkung. Diese führt zu einer Renormierung der Fermi-Geschwindigkeit und einer

Veränderung des Matrixelements der EPC in Abhängigkeit der Dotierkonzentration [204, 205]. Der Einfluss der Ladungsträgerdichte auf die Fermi-Geschwindigkeit wurde experimentell sowohl über Shubnikov-de-Haas-Oszillationen [149], Rastertunnelspektroskopie [206], Kapazitätsmessungen [207] und über direkte Vermessung der Dirac-Kegel mittels winkelaufgelöster Photoemissionsspektroskopie (ARPES) nachgewiesen [208]. Das Matrixelement der EPC und die Fermi-Geschwindigkeit sind, wie in Abschnitt 2.1.2 besprochen, verantwortlich für die Steigung der Phononenzweige um die beiden Kohn-Anomalien. Die Fermi-Geschwindigkeit ist außerdem dafür ausschlaggebend, an welcher Stelle der Brillouin-Zone die resonante Elektronenanregung im Rahmen der Doppelresonanzprozesse stattfindet. Entsprechend hat die Dotierkonzentration einen Einfluss auf die Dispersion der D- und 2D-Mode. Diese nimmt jeweils mit zunehmender Dotierkonzentration ab [205].

Wie bereits in Abschnitt 2.1.3 angemerkt, sind neben der Modenfrequenz und Linienbreite ebenso die Intensitäten der G- und 2D-Mode abhängig von der Dotierkonzentration. Die veränderte Besetzung der elektronischen Zustände durch die Dotierung kann elektronische Anregungen verhindern, da nicht besetzte Zustände nicht angeregt bzw. Elektronen nicht in bereits besetzte Zustände angeregt werden können. Dadurch wird mitunter der Beitrag bestimmter Bereiche der Brillouin-Zone um K/K' zum Raman-Matrixelement unterdrückt. Im Falle der G-Mode resultiert daraus für Dotierungen $|E_F| = \hbar\omega_i/2$ eine Verstärkung der Intensität, da destruktive Interferenzen unterdrückt werden [170, 171, 200, 209]. Für kleinere Dotierkonzentrationen ist die Fläche der Mode konstant [171, 210] und die Reduktion der Linienbreite mit zunehmender Dotierung führt zu einer leichten Erhöhung der Intensität. Im Falle der 2D-Mode hingegen führt eine zunehmende Ladungsträgerdichte zu einer sukzessiven Reduktion der Intensität der 2D-Mode [170, 171, 200, 209].

An dieser Stelle ist entscheidend, dass aufgrund des für n- und p-Dotierung unterschiedlichen Verhaltens der 2D-Mode zwischen den beiden Ladungsträgerarten mittels Raman-Spektroskopie unterschieden werden kann.

Neben der elektrostatischen Dotierung über den elektrischen Feldeffekt kann eine Dotierung des Graphens ebenso über den Kontakt mit anderen Materialien durch Ladungstransfer erfolgen. So führen bspw. metallische Kontakte zu einer mitunter ausgeprägten Dotierung des Graphens [211–213]. Die Art und Menge der transferierten Ladungsträger wird dabei im Wesentlichen durch die Differenz der Austrittsarbeiten der Materialien, aber auch über den Abstand zueinander bestimmt [48, 214]. Ebenso kann Graphen durch die Adsorption von Fremdatomen oder Molekülen dotiert werden, die als Akzeptor oder Donator fungieren. Deren Einfluss auf die Ladungsträgerdichte erlaubt dabei die Detektion selbst einzelner

Adsorptions- oder Desorptionsprozesse [215]. Entsprechend verschieben bereits geladene Oberflächendefekte des Substrats oder adsorbierte Wassermoleküle aus der Umgebung, die als Akzeptor wirken, das elektrochemische Potential von Graphen [215–217].

Zum Abschluss dieses Abschnittes sei außerdem erwähnt, dass neben der hier dargestellten Erklärung des Zusammenhangs zwischen Ladungsträgerdichte und Verhalten der Raman-Moden noch andere Erklärungsansätze existieren. So wird von wenigen Autoren [218–220] eine von der Ladungsträgerdichte abhängige Kopplung der optischen Phononen und Plasmonen in Graphen als Ursache für die Verschiebung der Moden-Frequenz angesehen, wie dies für dotierte III-V Halbleiter bereits in den 60er Jahren beobachtet wurde [102, 221]. Auf der anderen Seite gehen Tse *et al.* auf Grundlage ihrer Berechnungen davon aus, dass eine Kopplung von Plasmonen und Phononen in Graphen explizit nicht möglich ist [222]. Unabhängig davon haben Plasmonen in Graphen gerade im Bereich der Photonik technische Relevanz [223–226]. Hier ist die Kopplung zwischen Plasmonen und den Oberflächenphononen eines polaren Substrates als Dämpfungsmechanismus von Relevanz [227–230].

Dielektrische Abschirmung

Dielektrische Abschirmung spielt eine entscheidende Rolle in der Elektron-Elektron-Wechselwirkung [231]. Da es sich bei Graphen allerdings lediglich um eine einzelne Atomlage handelt, sind neben den internen Abschirmungseffekten, die zur Ausbildung der Kohn-Anomalien führen, ebenso externe Abschirmungseffekte durch die dielektrische Umgebung zu berücksichtigen [232, 233]. Der Einfluss der dielektrischen Umgebung auf die Fermi-Geschwindigkeit wurde sowohl mittels THz-Zeitbereichs-Spektroskopie (THz-TDS) [234], ARPES [235] und Landau-Niveau-Spektroskopie untersucht [236]. Dabei ist die Fermi-Geschwindigkeit inversproportional zur effektiven Dielektrizitätskonstante des Mediums, welches Graphen umgibt. Der resultierende Einfluss einer Umgebung mit größerer Dielektrizität auf das Raman-Spektrum von Graphen zeigt sich in einer deutlichen Erhöhung der 2D-Moden Frequenz, wobei die Frequenz der G-Mode beinahe unverändert bleibt [237–239]. Dieses Verhalten lässt sich analog zum vorherigen Abschnitt damit erklären, dass die elektronische Resonanz aufgrund der reduzierten Fermi-Geschwindigkeit von den K/K' -Punkten weg verschoben wird und TO Phononen mit kleinerem $|\mathbf{q}|$ eine größere Frequenz besitzen [237, 240]. Forster *et al.* gehen dagegen davon aus, dass dieser Effekt eher vernachlässigbar ist und die Verschiebung der 2D-Mode im Wesentlichen auf die Reduktion des Matrixelements der EPC zurückzuführen sei [241].

Um die Effekte der Variation der Ladungsträgerdichte und der dielektrischen Abschirmung zu isolieren, führten Zhou *et al.* eine Raman-Studie durch, bei der sie an Graphenproben

auf Substraten unterschiedlicher Dielektrizitätskonstante (Indium-dotiertes Zinnoxid (ITO), Kupferfolie) zusätzlich die Ladungsträgerdichte über den elektrischen Feldeffekt variierten [242]. Für den Neutralpunkt, an dem die Frequenz der G-Mode minimal ist, fanden sie eine deutliche Diskrepanz zwischen den beiden Proben. Die G-Mode wies für das Kupfersubstrat eine leichte Frequenzverschiebung von etwa -1 cm^{-1} auf, wobei die Frequenz der 2D-Mode um etwa 12 cm^{-1} zu höheren Frequenzen verschoben war. Die Gruppe stellte zusätzlich fest, dass der Effekt der dielektrischen Abschirmung nur dann beobachtet werden kann, wenn die Wechselwirkung zwischen Substrat und Graphen ausreichend groß ist. So trat die entsprechende Frequenzverschiebung nur auf, wenn das Graphen über CVD direkt auf dem entsprechenden Metall (Kupferfolie, Gold(111)) aufgewachsen wurde. Für transferierte Graphenschichten auf diesen Metallen stellte die Gruppe dagegen keine signifikanten Unterschiede der Moden-Frequenzen fest, sodass man davon ausgehen kann, dass die Wechselwirkung mit dem Substrat im Fall transferierter Graphenschichten schwächer ausgeprägt ist. Dies scheint im Wesentlichen auf die Rauigkeit des Substrates bzw. eine nicht perfekte Parallelität zwischen Graphen und dem Substrat zurückzuführen zu sein [241, 243], da der Effekt im Falle von transferiertem Graphen auf anderen Van-der-Waals-Materialien zu beobachten ist [237, 239].

Allard *et al.* gehen sogar davon aus, dass für Metalloberflächen wie Nickel(111) und Cobalt(0001), auf denen Graphen mit einer ausreichend kleinen Gitterfehlanpassung pseudomorph aufgewachsen werden kann, die π -Orbitale des Graphens und die d-Orbitale des Substrates hybridisieren und es so zur Ausbildung einer Bandlücke an K/K' -Punkten und somit zur gänzlichen Unterdrückung der Kohn-Anomalien kommt [244]. Dieses Verhalten konnte durch ARPES und das Fehlen der 2D-Mode im Raman-Spektrum bspw. für Ir(111), Ni(111) und Co(0001) bei gitterangepasstem Graphenwachstum bestätigt werden [245, 246].

Mechanische Verspannung

Mechanische Verspannung in einem Kristall resultiert aus der Kompression bzw. Dehnung des Kristallgitters aus seiner Gleichgewichtslage. Dabei gibt der Elastizitätstensor im Rahmen des Hookeschen Gesetzes den Zusammenhang zwischen Spannung und Dehnung an [247, S. 131ff.]. Eine native Dehnung/Kompression des Graphens resultiert dabei bspw. aus einer Gitterfehlanpassung zwischen Graphen und Substrat beim Wachstum [246, 248] oder wird durch die Anpassung der Graphenschicht an die Morphologie des zugrundeliegenden Substrates induziert [249–251]. Davon abgesehen wird die gezielte Verspannung des Graphens im Rahmen des *Strain-Engineerings* eingesetzt, um dessen Eigenschaften durch die gezielte Modifikation des Gitters zu manipulieren [252–257].

Veränderungen des Kristallgitters wirken sich ebenso auf dessen dynamisches Verhalten und entsprechend auf die Raman-Moden aus. Ein beliebiger Dehnungstensor ε

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{tt} \cos^2 \theta + \varepsilon_{ll} \sin^2 \theta & \sin \theta \cos \theta (\varepsilon_{ll} - \varepsilon_{tt}) \\ \sin \theta \cos \theta (\varepsilon_{ll} - \varepsilon_{tt}) & \varepsilon_{tt} \sin^2 \theta + \varepsilon_{ll} \cos^2 \theta \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

kann durch entsprechende Transformation in Komponenten entlang der Schwingungsrichtungen der LO (ll) und TO (tt) Phononen am Γ -Punkt dargestellt werden [258, S. 163]. Unter Berücksichtigung der Symmetrie des Graphengitters und durch Aufstellung der Bewegungsgleichung für verspannte Systeme erhält man eine Sekulargleichung, deren Lösung die Frequenzverschiebung der zweifach entarteten E_{2g} -Phononen und entsprechend der G-Mode durch die Dehnung angibt [247, 259–261]:

$$\Delta\omega_{\text{G}}^{\pm} = -\omega_{\text{G}}^0 \gamma_{\text{G}} (\varepsilon_{ll} + \varepsilon_{tt}) \pm \omega_{\text{G}}^0 \beta_{\text{G}} (\varepsilon_{ll} - \varepsilon_{tt}) \quad (2.11)$$

Hierbei bezeichnet ω_{G}^0 die Frequenz der G-Mode ohne Dehnung, γ_{G} den Grüneisen-Parameter und β_{G} das Scherdeformationspotential für entsprechende Phononen. Jede beliebige Dehnungskonfiguration kann damit in eine hydrostatische Komponente $\varepsilon_{\text{h}} = \varepsilon_{ll} + \varepsilon_{tt}$ und eine Scherkomponente $\varepsilon_{\text{s}} = (\varepsilon_{ll} - \varepsilon_{tt})$ zerlegt werden [262].

In typischen Dehnungsexperimenten wird Graphen biaxial ($\varepsilon_{\text{b}} = \varepsilon_{ll} = \varepsilon_{tt}$) oder uniaxial entlang einer der ausgewiesenen kristallographischen Richtungen (*Armchair* $\varepsilon_{\text{u}} = \varepsilon_{ll}$ bzw. *Zigzag* $\varepsilon_{\text{u}} = \varepsilon_{tt}$) gedehnt. Eine biaxiale Dehnung weist somit ausschließlich eine hydrostatische Komponente auf, wobei eine uniaxiale Dehnung sowohl eine hydrostatische wie auch eine Scherkomponente aufweist.

Hydrostatische Dehnung (erster Term in Gl. (2.11)) führt dabei zu einer isotropen Flächenänderung der Einheitszelle und entsprechend zu einer Verschiebung der Frequenz der G-Mode

$$\Delta\omega_{\text{G}}^{\text{h}} = -\omega_{\text{G}}^0 \gamma_{\text{G}} \varepsilon_{\text{h}}, \quad (2.12)$$

die lediglich über den Grüneisen-Parameter γ_{G} bestimmt ist. Der zweite Term in Gl. (2.11) beschreibt eine Scherung, die zu einer anisotropen Störung der Einheitszelle führt und deren Fläche nicht verändert [262]. Daraus folgt eine Symmetrierniedrigung und es kommt somit zur Aufhebung der Entartung der E_{2g} -Phononen am Γ -Punkt. Es resultiert eine Aufspaltung der G-Mode in die sogenannte höherfrequente G^+ - und niederfrequente G^- -Mode (s. Gl. (2.11)).

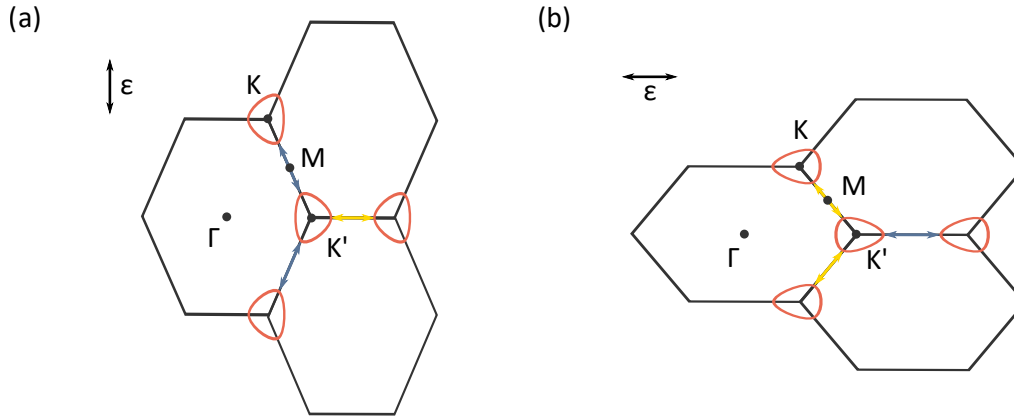


Abbildung 2.9.: Schematische Darstellung der Verschiebung der Dirac-Kegel im k-Raum durch uniaxiale Dehnung. (a) Uniaxiale Dehnung in *Armchair*-Richtung. Der Abstand zwischen den Äquienergielinien der jeweiligen K/K' -Punkte, die mit blauen Pfeilen verbunden sind, nimmt durch die Dehnung zu. Der Abstand zum K -Punkt, der mit einem gelben Pfeil verbunden ist, wird jedoch kürzer. (b) im Falle der uniaxialen Dehnung in *Zigzag*-Richtung ergibt sich das entgegengesetzte Bild.

Das Maß der Aufspaltung

$$\Delta\omega_G^s = -\omega_G^0 \beta_G \varepsilon_s \quad (2.13)$$

wird über das Scherdeformationspotential β_G bestimmt [263]. Die Symmetrierniedrigung führt ebenfalls dazu, dass die G^+ - und G^- -Mode, im Gegensatz zur ursprünglichen G-Mode, eine Polarisationsabhängigkeit aufweisen [264, 265].

Der Einfluss von Dehnung auf die TO Phononen am K/K' -Punkt lässt sich grundsätzlich mit einem Ausdruck analog zu Gl. (2.11) beschreiben, wobei es aufgrund der nicht vorhandenen Entartung der entsprechenden Phononen lediglich zur Verschiebung der Moden kommt [264]. Die Dehnungsabhängigkeit der entsprechenden Raman-Moden ist dabei allerdings vor dem Hintergrund der zugrundeliegenden Raman-Prozesse deutlich komplexer, da zusätzlich die Dehnungsabhängigkeit der elektronischen Struktur berücksichtigt werden muss. So führt eine isotrope Flächenänderung der Elementarzelle durch hydrostatische Dehnung zusätzlich zu einer Reduktion der Fermi-Geschwindigkeit [266] und entsprechend, wie in den vorherigen Abschnitten bereits besprochen, ebenso zu einer Reduktion der Dispersion der D- und 2D-Mode. Eine anisotrope Verzerrung der Elementarzelle durch eine Scherung führt zu einer Verzerrung und Verschiebung der Dirac-Kegel weg von den K/K' -Punkten, die aufgrund der veränderten Fermi-Oberfläche ebenso eine Verzerrung und Verschiebung der $\mathbf{q} = \mathbf{K}$

Kohn-Anomalie mit sich bringt [267, 268]. Diese Verschiebung ist nicht symmetrisch und führt dazu, dass nur noch zwei der drei K' -Punkte um einen gegebenen K -Punkt äquivalent sind (s. Abb. 2.9). Im Falle einer uniaxialen Dehnung in *Armchair*-Richtung werden zwei K' -Punkte weg vom entsprechenden K -Punkt und ein K' -Punkt zu diesem hin verschoben (s. Abb. 2.9(a)), wobei eine Dehnung in *Zigzag*-Richtung den umgekehrten Einfluss hat (s. Abb. 2.9(b)) [269–271]. Damit existieren zwei unterschiedliche Entfernungen zwischen dem betrachteten K -Punkt und den benachbarten K' -Punkten. Der Unterschied der beiden Entfernungen nimmt mit zunehmender Scherung zu und führt zu zwei unterschiedlichen elektronischen Resonanzbedingungen für den Raman-Prozess der 2D-Mode und somit zu einer scherungsabhängigen Aufspaltung der Mode in $2D^+$ und $2D^-$ nicht aufgrund einer Entartung, sondern wegen der Symmetrierniedrigung in der elektronischen Struktur, die zu zwei Raman-Resonanzen führt [268–270]. Welche Phononen in dem entsprechenden Prozess dominant angeregt werden, ist, wie in Abschnitt 2.1.3 beschrieben, abhängig von der Polarisation der anregenden Strahlung. Entsprechend weisen die $2D^+$ - und die $2D^-$ -Mode eine Polarisationsabhängigkeit auf [268, 269, 271].

Variation der Temperatur

Aufgrund anharmonischer Terme in der potentiellen Gitterenergie hat die Temperatur einen Einfluss auf die Position und Linienbreite von Raman-Moden [114, 272–274]. Einerseits führt Anharmonizität zu einer temperaturabhängigen Gleichgewichtsstruktur des Kristalls und somit zu einer thermischen Expansion, die durch Renormierung der Phononenfrequenzen in einer quasiharmonischen Näherung beschrieben werden kann. Die resultierende Volumenänderung der Einheitszelle führt aufgrund der Volumenabhängigkeit der elastischen Kraftkonstanten zu einer Temperaturabhängigkeit der Raman-Moden. Dabei geht man innerhalb des Grüneisen-Formalismus analog zur hydrostatischen Dehnung (s. vorheriger Abschnitt) von einer Proportionalität zwischen Volumenänderung und Verschiebung der Raman-Moden aus [275, 276]. Andererseits führt anharmonische Phonon-Phonon-Wechselwirkung zu einer Renormierung der Phononenselbstenergie und damit zu einer von der thermischen Expansion unabhängigen Temperatur- bzw. Phononenbesetzungsabhängigkeit von Frequenz und Linienbreite der Raman-Moden [277–279]. Entsprechend setzt sich die temperaturabhängige Verschiebung einer Raman-Mode $\Delta\omega$ im Allgemeinen aus den beiden Beiträgen

$$\Delta\omega(T) = \Delta\omega_E(T) + \Delta\omega_A(T) \quad (2.14)$$

der thermischen Expansion ($\Delta\omega_E$) und der Anharmonizität ($\Delta\omega_A$) zusammen [258].

Graphen weist wie auch Graphit (innerhalb der Basalebene) bei Raumtemperatur einen negativen thermischen Ausdehnungskoeffizienten (TEC) α auf [280–283]. Dieser Umstand resultiert aus dem so genannten *Membraneffekt* [284] und ist dadurch begründet, dass in stark anisotropen Schichtmaterialien wie Graphit thermische Energie überwiegend zur Besetzung der niederenergetischen akustischen Biegemode (ZA), die aus der Graphenebene heraus schwingt, beiträgt. Diese Mode hat analog zu einer schwingenden Saite oder Membran einen negativen Grüneisen-Parameter und eine Erhöhung der Schwingungsamplitude führt zu einer Kontraktion des Graphens innerhalb der Ebene [276, 285–288]. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur werden zunehmend höherenergetische *In-Plane*-Phononenmoden besetzt, die mit steigender Schwingungsamplitude zu einer Ausdehnung des Gitters und zu einem Vorzeichenwechsel des TEC führen [276, 288–291]. Die quantitative Temperaturabhängigkeit des TEC ist dabei allerdings stark vom zur Berechnung verwendeten Potential abhängig [292–294] und auch experimentell bestimmte Temperaturabhängigkeiten unterscheiden sich zum Teil stark voneinander [295–297].

Der Einfluss von anharmonischer Phonon-Phonon-Wechselwirkung auf die Phononenselbstenergie kann, wie auch die Renormierung durch EPC, störungstheoretisch beschrieben werden [298, 299]. Im Unterschied zur EPC zerfällt hierbei ein Phonon allerdings in eine beliebige Anzahl anderer Phononen. Mit zunehmender Temperatur und damit mit zunehmender Phononenbesetzung gewinnen dabei zusätzliche Zerfallskanäle an Bedeutung, die die Absorption vorhandener Phononen beinhalten [277]. Bonini *et al.* berechneten entsprechend, dass daraus für Graphen und Graphit eine Verschiebung der Raman-Moden zu niedrigeren Phononenenergien $\Delta\omega_A(T)$ mit zunehmender Temperatur folgt [300]. Diese Komponente dominiert die Gesamtabhängigkeit der Raman-Moden in Graphen von der Temperatur $\Delta\omega(T)$, sodass sich trotz der Gitterkontraktion ein monoton fallender Zusammenhang zwischen Temperatur und Frequenz der Raman-Moden in Graphen ergibt [300].

Vermehrte Phonon-Phonon-Wechselwirkung führt ebenso zu einer Reduktion der Phononenlebensdauer und damit zu einer Verbreiterung der Raman-Moden [277]. Die intrinsische Linienbreite in Graphen

$$\gamma^{\text{in}} = \gamma^{\text{e-ph}} + \gamma^{\text{ph-ph}} \quad (2.15)$$

weist allerdings neben der Komponente aus Phonon-Phonon-Wechselwirkung $\gamma^{\text{ph-ph}}$ ebenso eine Komponente $\gamma^{\text{e-ph}}$ durch EPC auf [300], wie dies bereits in Abhängigkeit der Dotierkonzentration diskutiert wurde. Durch eine Erhöhung der Temperatur werden im Hinblick

auf die Fermi-Dirac-Verteilung elektronische Zustände oberhalb der Dirac-Punkte besetzt. Daraus resultiert analog zur Dotierung eine Reduktion der EPC im Falle der G-Mode und ein zusätzlicher Zerfallskanal im Falle der 2D-Mode. Da die Komponente der EPC das Gesamtverhalten dominiert, folgt daraus eine Verringerung der Linienbreite der G-Mode und eine Verbreiterung der Linienbreite der 2D-Mode mit zunehmender Temperatur [300, 301].

Graphen wird allerdings - wenn auch im Falle von freistehendem Graphen nur teilweise - in der Praxis durch ein Substrat unterstützt. Somit ist es nicht ausreichend, Graphen isoliert zu betrachten. Stattdessen muss ebenso die thermische Ausdehnung des Substrates berücksichtigt werden. Dazu schlagen Yoon *et al.* die Ergänzung von Gl. (2.14) um eine dritte Komponente $\Delta\omega_S(T)$ vor, die eine Verschiebung der Raman-Moden durch eine Dehnung des Graphens aufgrund der unterschiedlichen TECs von Graphen und Substrat beschreibt [296], sodass die thermische Expansion des Graphens im Wesentlichen durch das Substratmaterial bestimmt wird [302]. Durch Wechselwirkung zwischen Substrat und Graphen kann ebenso die Besetzung des ZA Zweiges und damit der Membraneffekt abgeschwächt werden [282, 303]. Unabhängig davon führen Unterschiede in den TECs zwischen Graphen und Substrat zu einer temperaturabhängigen Verspannung des Graphens. Sobald die entsprechende Energie die Adhäsion zwischen Graphen und Substrat übersteigt, relaxiert das Graphen durch die Ausbildung von Wellen oder durch Gleiten über das Substrat [295, 297], wodurch das Graphen bei der Rückkehr zur Ausgangstemperatur gedehnt bzw. gestaucht wird [304–306].

Betrachtet man also abschließend das Zusammenspiel der drei Komponenten, ergibt sich daraus im Allgemeinen kein linearer Zusammenhang zwischen der Temperatur und der Verschiebung der Raman-Moden [307]. Dennoch lässt sich der Zusammenhang in einem großen Bereich in guter Näherung als linear annähern, wobei Abweichungen im Wesentlichen für Temperaturen deutlich unterhalb von Raumtemperatur relevant werden [307–310]. Graphen auf Si/SiO₂-Substraten wird durch die Temperaturbehandlung typischerweise gestaucht, wodurch sich eine unterschiedliche Temperaturabhängigkeit der Raman-Moden zwischen dem ersten und folgenden Temperaturzyklen und damit eine Ungewichtung der drei Komponenten ergibt [304, 311]. Entsprechend findet man in der Literatur Werte für die Steigungen der Temperaturabhängigkeit der Raman-Moden, die sich zum Teil um einen Faktor 3 unterscheiden. Für die G-Mode liegen diese zwischen $-0.016 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ und $-0.055 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ und die Steigung im Falle der 2D-Mode ist jeweils etwa doppelt so groß [301, 304, 310, 311]. Diese Variation ist womöglich ebenso teilweise in der Aufheizung des Graphens durch den zur Raman-Messung verwendeten Laser begründet [10, 312, 313], da Graphens Wärmeleitfähigkeit mit zunehmender Temperatur abnimmt und die Energie des Lasers somit schlechter dissipiert werden kann [314, 315].

Defekte und Störstellen

Der letzte Störungseffekt, der im Rahmen dieses Abschnittes diskutiert werden soll, ist der Einfluss von Defekten auf das Raman-Spektrum von Graphen. In Abschnitt 2.1.3 wurde bereits besprochen, dass u.a. die Raman-Prozesse der D- und D'-Mode die elastische Streuung von Elektronen an Defekten beinhalten. Die Moden treten somit nur in Anwesenheit von symmetriebrechenden Elementen wie etwa Leerstellen, Zwischengitteratomen oder Rändern auf, die zu einer Potentialvariation führen, an der Elektronen elastisch gestreut werden können. Im Folgenden soll nicht nur der Einfluss von Defekten auf das Raman-Spektrum von Graphen diskutiert werden, sondern auch inwiefern aus dem Raman-Spektrum Rückschlüsse auf die Defektdichte und die Art der Defekte gezogen werden können.

Der Grad der Unordnung innerhalb einer Graphenschicht kann unter der Annahme statistisch verteilter Punktdefekte aus dem Intensitätsverhältnis I_D/I_G der D- und G-Mode quantifiziert werden [316–320]. Dabei treten zwei konkurrierende Effekte auf, die in den beiden Grenzfällen sehr großer bzw. sehr kleiner Unordnung zu zwei unterschiedlichen empirischen Abhängigkeiten führen. Ausgehend von intaktem Graphen nimmt die Intensität der D-Mode linear mit der Anzahl der Defekte zu. Diese Abhängigkeit wird in der bekannten Tuinstra-Koenig-Relation $I_D/I_G \propto 1/L_a$ beschrieben, die in ihrer ursprünglichen Form zur Bestimmung der Kristallitgröße L_a sp^2 -hybridisierter Kohlenstoff Cluster formuliert wurde [316]. In der abgewandelten Form $I_D/I_G \propto 1/L_D^2$ kann sie auch verwendet werden, um den mittleren Abstand L_D punktförmiger Defekte innerhalb einer Graphenschicht zu bestimmen [321]. Diese Relation versagt allerdings, in beiden Varianten, in der Beschreibung sehr kleiner sp^2 -Cluster bzw. Defektabstände. Dies liegt daran, dass für zunehmend kleinere Defektabstände die Anzahl der intakten Sechsringe kontinuierlich abnimmt. Wie bereits in Abschnitt 2.1.3 angemerkt, ist die G-Mode charakteristisch für jeglichen sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff, wobei das Auftreten der D-Mode (wie auch der 2D-Mode) an das Vorhandensein intakter Kohlenstoff-Sechsringaneordnungen gekoppelt ist. Dementsprechend ist die Intensität der G-Mode nahezu unabhängig vom Grad der Unordnung, wohingegen eine Abnahme der Anzahl intakter Sechsringe als Folge von Unordnung zu einer Verringerung der Intensität der D-Mode relativ zu jener der G-Mode führt. Damit ist das Verhältnis I_D/I_G für den Grenzfall sehr großer Unordnung proportional zur Anzahl intakter Sechsringe und führt zur Ferrari-Robertson-Relation $I_D/I_G \propto L_D^2$ für amorphen sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff [166]. Die resultierende Abhängigkeit des I_D/I_G -Verhältnis vom mittleren Defektabstand L_D ist in Abb. 2.10a qualitativ dargestellt.

Um zu verstehen, unter welchen Bedingungen ein Defekt oder eine Störstelle zur Intensität einer Defekt-induzierten Mode beiträgt, ist eine quasi-klassische Betrachtung im Realraum

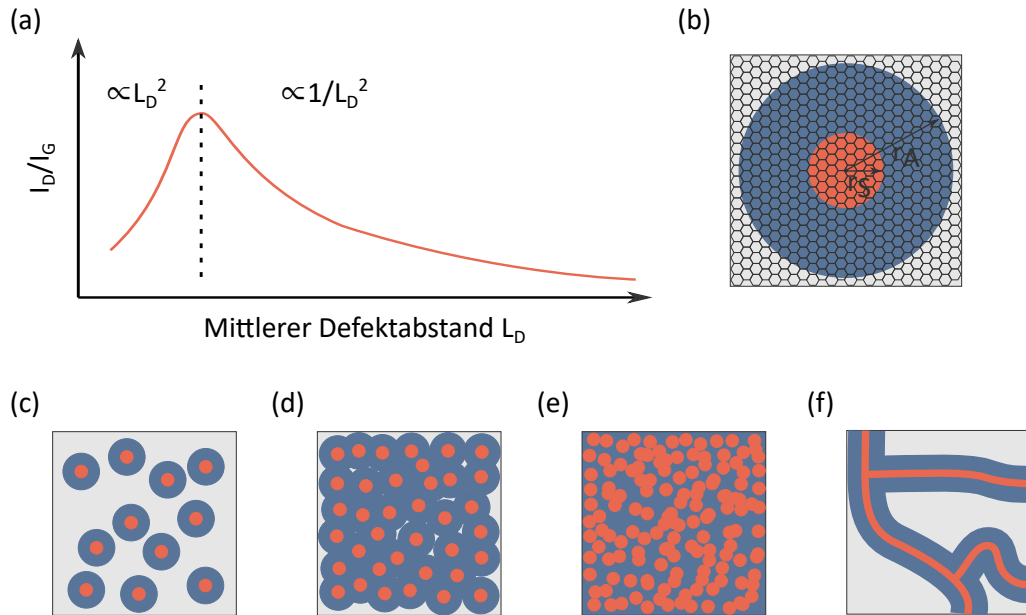


Abbildung 2.10.: Schematische Darstellung des Aktivierungsmodells. (a) Schematische Darstellung der Abhängigkeit des I_D/I_G -Verhältnisses vom mittleren Defektabstand L_D . (b) Einführung der charakteristischen Längen im Rahmen des Aktivierungsmodells. Die rote Fläche stellt den strukturell zerstörten Bereich dar, wobei die blaue Fläche den aktivierten Bereich darstellt, der zu Defekt-induzierten Moden beiträgt. (c) Geringe Defektdichte: Die aktivierte Fläche nimmt proportional zur Anzahl der Defekte zu. (d) Sättigung: Nahezu die gesamte Fläche ist aktiviert. Diese Phase stellt das Maximum in (a) dar. (e) Hohe Defektdichte: Der strukturell zerstörte Bereich dominiert und die aktivierte Fläche nimmt mit zusätzlichen Defekten weiter ab. (f) Schematische Darstellung des zerstörten und aktivierten Bereiches im Falle eindimensionaler Defekte.

äußerst hilfreich. So müssen aufgrund der entgegengesetzten Impulse von Elektron und Loch sowohl Defektstreuung als auch Phononstreuung in Rückstreuung stattfinden, damit sie am gleichen Ort zusammentreffen und rekombinieren können [188, 322]. Für ungeordnete Defekte ist diese Bedingung grundsätzlich erfüllbar, da Elektronen oder Löcher an ihnen diffus gestreut werden. Die zur D- und D'-Mode führenden Raman-Prozesse beinhalten jeweils die Streuung in einen virtuellen Zustand (siehe Abschnitt 2.1.3), der die Energieerhaltung in etwa um den Betrag der jeweiligen Phononenenergie $\hbar\omega_{D/D'} \approx 0.17 \text{ eV}$ verletzt. Daraus kann über die Unschärferelation die Lebenszeit des virtuellen Zustandes und damit die Dauer des gesamten Prozesses zu etwa $1/\omega_{D/D'} \approx 3 \text{ fs}$ abgeschätzt werden. Die von Elektron bzw. Loch innerhalb dieser Zeit zurücklegbare Strecke beträgt damit etwa $l_x = v_F/\omega_{D/D'} \approx 4 \text{ nm}$. Die Länge l_x gibt somit in etwa die räumliche Ausdehnung des Prozesses an. Entsprechend trägt lediglich der Bereich bis zu einer Entfernung von $l_x/2$ um einen Defekt zur Intensität

Defekt-induzierter Raman-Moden bei [322–324].

Auf der Grundlage dieser Überlegungen entwickelten Lucchese *et al.* ein phänomenologisches Modell, mit dem sie die in Abb. 2.10a dargestellte Abhängigkeit für durch Argon-Ionen Beschuss induzierte, punktförmige Defekte beschreiben können [323]. Das Modell beruht darauf, dass ein Defekt die ansonsten intakte Graphenschicht auf zwei charakteristischen Längenskalen modifiziert. Diese beiden Längenskalen sind in Abb. 2.10b verdeutlicht. Innerhalb des Radius r_S um einen Defekt (roter Bereich in Abb. 2.10b), ist die Struktur der Graphenschicht derart zerstört, dass der Bereich nicht mehr zur Intensität der jeweiligen Defektmode beiträgt. Die zweite charakteristische Länge r_A stellt die maximale Entfernung zum Defekt dar, in dem Elektron und Loch innerhalb der zuvor besprochenen Lebenszeit rekombinieren und somit zur Intensität der jeweiligen Defektmode beitragen können. Der resultierende Kreisring für Radien größer r_S und kleiner r_A (blauer Bereich in Abb. 2.10b) stellt somit den Bereich dar, der zur Intensität der jeweiligen Defektmode beiträgt.

Man betrachte nun eine Einheitsfläche Graphen und füge der Schicht sukzessive zufällig verteilte Defekte zu, wie dies in Abb. 2.10c-e verdeutlicht wird. Es ist offensichtlich, dass der Anteil der „aktivierten“ Fläche für geringe Defektdichten (s. Abb. 2.10c) linear mit der Anzahl der Defekte zunimmt ($1/L_D^2$ -Abhängigkeit in Abb. 2.10a), bis ein Maximum erreicht ist und nahezu die gesamte Fläche (abzüglich der zerstörten Bereiche) zur Defektmode beiträgt (s. Abb. 2.10d). Ab diesem Punkt aktivieren zusätzliche Defekte keine neuen Bereiche, sondern führen lediglich zur weiteren Zerstörung der Graphenschicht, wodurch der Anteil der strukturell zerstörten Fläche die Gesamtfläche zunehmend dominiert (s. Abb. 2.10e) und die Intensität der Defekt-induzierten Mode abnimmt (L_D^2 -Abhängigkeit in Abb. 2.10a).

Die Ausdehnung der charakteristischen Längen r_S und r_A sind i.A. keine Konstanten. Die Ausdehnung von r_A wird im Wesentlichen durch die Fermi-Geschwindigkeit bestimmt, die wiederum durch die zuvor besprochenen Störungseffekte beeinflusst werden kann. So weist das Verhältnis I_D/I_G bspw. eine Temperaturabhängigkeit auf [325]. Auf der anderen Seite ist die Ausdehnung von r_S sowohl von der Art des Defekts (z.B. Leerstellen oder Adatome) als auch von der jeweiligen Defekt-induzierten Mode abhängig. Dieser Umstand zeigt sich im Experiment dadurch, dass das Intensitätsverhältnis der beiden Defekt-induzierten Moden I_D/I_D' von der Art der vorhandenen Defekte abhängt und das Intensitätsverhältnis somit zur Charakterisierung der in der Probe vorhandenen Defekte genutzt werden kann [324, 326]. Durch die Anpassung der Parameter r_S und r_A ermittelten Lucchese *et al.* eine aktive Fläche mit einer Ausdehnung $l = r_A - r_S \approx 2$ nm, was übereinstimmend mit der zuvor aus der Unschärferelation abgeschätzten maximalen Wegstrecke eines Elektrons bzw. Loches ist.

Das Modell lässt sich, wie Abb. 2.10f verdeutlicht, ebenso auf eindimensionale Defekte wie Ränder und Korngrenzen anwenden [327]. Allerdings gilt es dabei zu berücksichtigen, dass geordnete Ränder, die stückweise perfekte *Zigzag*- oder *Armchair*-Kanten besitzen, Elektronen bzw. Löcher nicht diffus, sondern spiegelnd streuen [322]. Dies führt dazu, dass nicht nur die Art der Kante (*Zigzag* oder *Armchair*), sondern ebenso die Polarisationsrichtung des zur Messung verwendeten Lasers relativ zur Richtung der Kante einen Einfluss auf die beobachtbare Intensität der Defekt-induzierten Mode hat [322, 328–334].

Ein letzter und entscheidender Faktor, der die relative Intensität Defekt-induzierter Moden bestimmt, ist die Wellenlänge des zur Messung verwendeten Lasers. Raman-Prozesse erster Ordnung weisen grundsätzlich eine Proportionalität $\sigma_s \propto E_L^4$ zwischen der Streuwahrscheinlichkeit σ_s und der vierten Potenz der Photonenenergie E_L des zur Raman-Spektroskopie verwendeten Lasers auf [111, 113, 114]. Im Falle von Graphen beobachtet man diese Abhängigkeit entsprechend lediglich bei der G-Mode. Die übrigen Raman-Moden, die aus Raman-Prozessen zweiter und höherer Ordnung stammen, weisen hingegen keine derartige Abhängigkeit ihrer Intensität von der Anregungswellenlänge auf [335, 336]. Damit ergibt sich, dass das I_D/I_G -Verhältnis bei sonst gleichen Bedingungen ebenfalls von der Anregungswellenlänge abhängt und mit zunehmender Anregungswellenlänge zunimmt [335, 336]. Um diesen Umstand zu berücksichtigen, formulierten Cançado *et al.* für Graphen, das mit Argon-Ionen beschossen wurde, den empirischen Zusammenhang

$$n_D = (7.3 \pm 2.2) \times 10 \times 10^9 E_L^4 \left(\frac{I_D}{I_G} \right), \quad (2.16)$$

durch den die Defektdichte n_D in Abhängigkeit der Laserenergie bestimmt werden kann [337].

Nachdem das Auftreten der Defekt-induzierten Raman-Moden damit ausgiebig diskutiert wurde, soll im Folgenden der Einfluss von Defekten auf die intrinsischen Raman-Moden (G- und 2D-Mode) des Graphens durch Selbstdotierung und Phonon-*Confinement* besprochen werden.

Störstellen können elektronische Defektzustände induzieren, die lokal zu einer endlichen Zustandsdichte um die Fermi-Energie führen. Dies wiederum kann zu einem Ladungsaustausch mit dem umgebenden Graphen und zu einer lokalen Ladungsansammlung um die Störstelle und damit zu Selbstdotierung führen [9, 159, 338–340]. Für ausgedehnte Defekte, wie Korngrenzen oder Kanten, kann sich ein Störstellenband ausbilden, das einen metallischen Charakter besitzt und als eindimensionaler Leiter verwendet werden kann [341, 342]. Für

die Raman-Spektroskopie bedeutet die Selbstdotierung, dass lokal hohe Defektdichten die Raman-Moden im gleichen Maße beeinflussen können, wie dies zuvor für die Verschiebung des elektrochemischen Potentials beschrieben wurde. So konnte eine entsprechende Frequenzerhöhung der G-Mode bspw. am Rand von Graphenflocken wie auch für Graphenproben mit Punktdefekten beobachtet werden [335, 343, 344]. Dabei ist allerdings zu beachten, dass die in den Experimenten beobachtete Frequenzverschiebung nicht eindeutig auf Selbstdotierung zurückzuführen ist, sondern die Dotierung ebenso durch bzw. in Kombination mit der Chemisorption von Fremdatomen bzw. -molekülen an den Störstellen induziert worden sein kann [89, 345].

Neben der potentiellen Dotierung der Graphenschicht durch Störstellen, gilt es ebenfalls zu beachten, dass der Impuls in Gegenwart von Defekten keine gute Quantenzahl mehr ist. Solange die Defektdichte gering ist, kann deren Einfluss auf die Wellenfunktion, wie in Abschnitt 2.1.1 angesprochen, störungstheoretisch behandelt werden [210]. Für größere Defektdichten ist diese Betrachtung jedoch nicht mehr möglich und die Graphenschicht muss zunehmend als Netzwerk einzelner Nanokristallite angesehen werden [166, 177, 335]. Phononen sind in diesen Nanokristalliten entsprechend räumlich eingeschränkt (*Confinement*), wodurch die $\Delta q \approx 0$ Auswahlregel für Raman-Prozesse nach der Heisenberg'schen Unschärferelation zu $\Delta q \approx 2\pi/L_D$ aufgeweicht wird [85]. Die Auswirkungen auf die Position und Linienbreite der resultierenden Raman-Mode wurde zuerst durch Richter *et al.* für Silizium beschrieben [346] und von Campbell und Fauchet weiterentwickelt [347, 348]. Aufgrund der positiven Dispersion des LO-Zweiges um den Γ -Punkt im Falle von Graphen (s. Abb. 2.4) führt die Aufweichung der Auswahlregel dazu, dass in Abhängigkeit der betrachteten Kristallitgröße bzw. Defektdichte ebenso Phononen mit höherer Energie in einer gewissen Entfernung Δq zum Γ -Punkt angeregt werden können. Neben der Frequenzverschiebung führt dieser Effekt ebenso zu einer asymmetrischen Verbreiterung der Linienform hin zu höheren Frequenzen [349].

Die Komplexität der Raman-Prozesse und das ebenfalls komplexe Zusammenspiel der im Zusammenhang mit Störstellen auftretenden Effekte stellen eine immense Herausforderung für die quantitative Bestimmung der Defektdichte und die Art der Defekte einzig auf Basis der Auswertung von Raman-Spektren dar. Das gleiche I_D/I_G -Verhältnis kann sich im Falle zweier unbekannter Proben aus völlig unterschiedlichen Defektdichten bzw. Kristallitgrößen ergeben und bedarf zusätzlich einer sorgfältigen Betrachtung der Linienbreiten und Modenfrequenzen [350, 351]. Selbst die Schichtdicke des verwendeten Substrats kann aufgrund von Interferenzeffekten einen Einfluss auf die detektierte Modenintensität haben [352]. Nichtsdestotrotz bietet das I_D/I_G -Verhältnis die Möglichkeit, die Qualität einer Graphenschicht

Tabelle 2.1.: Übersicht über den Einfluss verschiedener Störungseffekte auf die beiden intrinsischen Raman-Moden von Graphen. Die Pfeile symbolisieren, ob der jeweilige Störungseffekt den betrachteten Parameter erhöht (\nearrow), verringert (\searrow), weitestgehend nicht beeinflusst (\rightarrow) oder aber keine Aussage darüber getroffen werden kann (\sim).

Effekt	Parameter					
	Frequenz		Intensität		Linienbreite	
	G	2D	G	2D	G	2D
n-Dotierung	\nearrow	\rightarrow	\rightarrow	\searrow	\nearrow	\searrow
p-Dotierung	\nearrow	\nearrow	\rightarrow	\searrow	\nearrow	\searrow
diel. Abschirmung	\rightarrow	\nearrow	\sim	\sim	\rightarrow	\rightarrow
Temperatur	\searrow	\searrow	\rightarrow	\rightarrow	\searrow	\nearrow
uniaxiale Dehnung	\sim	\sim	\sim	\sim	\searrow	\searrow
biaxiale Dehnung	\searrow	\searrow	\rightarrow	\rightarrow	\rightarrow	\rightarrow
Defektdichte	\nearrow	\rightarrow	\rightarrow	\searrow	\nearrow	\nearrow

zumindest qualitativ einzuordnen und unter einer Annahme bezüglich der Art der Defekt, die Defektdichte grob abzuschätzen. Davon abgesehen stellt das Intensitätsverhältnis I_D/I_G nach dem Lucchese-Modell kein Maß für die absolute Defektdichte, sondern für das relative Verhältnis der „aktivierten“ Fläche zur Gesamtfläche der Graphenschicht dar.

Nachdem nun alle im Rahmen dieser Arbeit potentiell relevanten Störungseffekte diskutiert wurden, soll Tab. 2.1 abschließend eine vereinfachte Übersicht über den Einfluss der unterschiedlichen Störungseffekte auf die jeweiligen Raman-Moden bieten.

2.2. Lokalisierte Oberflächenplasmonen in metallischen Nanopartikeln

Analog zur Beschreibung von Gitterschwingungen mittels Phononen handelt es sich bei Plasmonen um Quasi-Teilchen, die der Beschreibung kollektiver Schwingungen freier Elektronen dienen. Entsprechend setzt das Auftreten von Plasmonen die Existenz freier Ladungsträger voraus, wodurch sie im Wesentlichen im Falle von Metallen und hoch dotierten Halbleitern eine Rolle spielen. In metallischen Nanopartikeln können lokalisierte Oberflächenplasmonen optisch angeregt werden. Es handelt sich dabei um einen resonanten Prozess, der im entsprechenden Spektralbereich einen maßgeblichen Einfluss auf die elektrischen und optischen Eigenschaften der Nanopartikel hat [353, 354].

In diesem Abschnitt soll sowohl die optische Anregung wie auch der Zerfall von LSPs im Hinblick auf die im Rahmen dieser Arbeit relevanten Aspekte diskutiert werden. Dabei handelt es sich um die Ausbildung der Anregungsresonanz, die drastische Verstärkung des elektrischen Feldes in der Umgebung entsprechender Nanopartikel, die auch zu einem deutlich erhöhten Raman-Signal führt, und die Generation energiereicher Ladungsträger, die aus den Nanopartikeln in das umliegende Medium migrieren können.

2.2.1. Optische Anregung von lokalisierten Oberflächenplasmonen

Das wissenschaftliche Interesse an den optischen Eigenschaften metallischer Nanopartikel reicht mindestens bis zu Michael Faraday in der Mitte des 19. Jahrhunderts zurück [355]. Jedoch gelang es Gustav Mie erst 1908, eine analytische Lösung der Maxwell-Gleichungen zur Beschreibung von Extinktionsspektren sphärischer Partikel beliebiger Größe zu finden [356]. Mittlerweile existieren ebenfalls analytische Lösungen zu anderen simplen geometrischen Formen wie Ellipsoiden und Zylindern. Allerdings sind diese Lösungen derart komplex und speziell, dass man typischerweise numerische Methoden verwendet, um die optischen Eigenschaften nicht-sphärischer Partikel zu bestimmen [357, S. 54][358]. Um die grundsätzlichen Abhängigkeiten und Prinzipien zu verdeutlichen, soll im Folgenden die Anregung von LSPs in der quasi-statischen Näherung betrachtet werden [357, S. 23ff][359, S. 180ff], bevor im Anschluss Effekte jenseits dieser Näherung diskutiert werden.

LSPs in der quasi-statischen Näherung

Betrachtet man ein metallisches Partikel (s. Abb. 2.11), dessen Radius R deutlich kleiner als die Wellenlänge λ , der damit interagierenden elektromagnetischen Welle ist ($R \ll \lambda$), so kann man in guter Näherung davon ausgehen, dass das externe elektrische Feld über die gesamte Ausdehnung des Partikels als räumlich, nicht aber als zeitlich konstant angesehen werden kann. Damit ergibt sich für ein sphärisches Partikel im externen elektrischen Feld

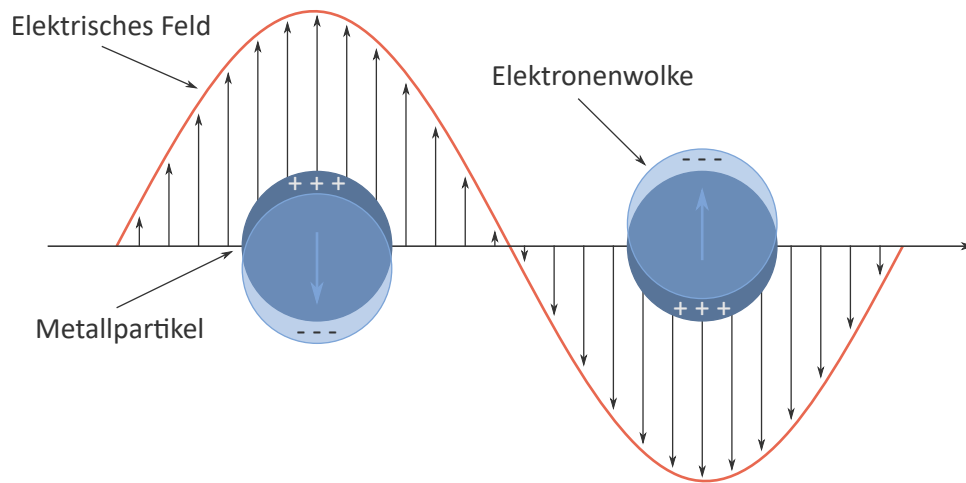


Abbildung 2.11.: Schematische Darstellung der optischen Anregung von LSPs. Abgebildet ist die Verschiebung bzw. Oszillation der Leitungselektronen der Metallpartikel im elektrischen Feld der nach rechts propagierenden elektromagnetischen Welle.

$E_e(t) = E_{e0} \cos(\omega t)$ ein internes elektrisches Feld

$$E_i(t) = \frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m}, \quad (2.17)$$

wobei ε_m die Dielektrizitätskonstante des umgebenden Mediums und $\varepsilon(\omega)$ die dielektrische Funktion des Partikels beschreiben.¹ Des Weiteren ergibt sich für die statische Polarisierbarkeit α , die über das Dipolmoment

$$\mathbf{p}(t) = \varepsilon_m \alpha \mathbf{E}_0(t) \quad (2.18)$$

definiert ist, der Ausdruck

$$\alpha = 4\pi\varepsilon_0 R^3 \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m}. \quad (2.19)$$

Für ein Umgebungsmaterial mit reeller, positiver dielektrischer Funktion ε_m und ein Partikel, dessen dielektrische Funktion $\varepsilon(\omega)$, wie im Falle von Metallen, negative Werte annehmen kann und frequenzabhängig ist, weisen sowohl das interne elektrische Feld E_i als auch die

¹Die dielektrische Funktion des Mediums kann hierbei in guter Näherung als konstant betrachtet werden, da sie sich im Falle typischer Dielektrika im Vergleich zu jener des Partikels im Bereich der Plasmonenresonanz nur sehr langsam ändert.

Polarisierbarkeit α eine Resonanz bei

$$|\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m| = \text{minimal} \quad (2.20)$$

auf. Berücksichtigt man zusätzlich, dass es sich bei der dielektrischen Funktion

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_r + i\varepsilon_i(\omega) \quad (2.21)$$

um eine komplexe Funktion handelt, so kann das Resonanzkriterium als

$$|\varepsilon_r(\omega) + 2\varepsilon_m|^2 + |\varepsilon_i(\omega)|^2 = \text{minimal} \quad (2.22)$$

beschrieben werden. Für $\varepsilon_i \ll 1$ oder $\partial\varepsilon_i/\partial\omega \ll \partial\varepsilon_r/\partial\omega$ tritt die Resonanz damit bei

$$\varepsilon_r = -2\varepsilon_m \quad (2.23)$$

auf. Dieser Zusammenhang ist auch als Fröhlich-Bedingung bekannt [359]. Wählt man als Näherung den Realteil der dielektrische Funktion eines freien Elektronengases ohne Dämpfung

$$\varepsilon(\omega) \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \text{ mit } \omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\varepsilon_0 m^*}} \quad (2.24)$$

mit der Plasmafrequenz ω_p , der Ladungsträgerdichte n , der Elementarladung e und der effektiven Masse m^* , ergibt sich daraus die Dipolfrequenz der lokalisierten Oberflächenplasmonen

$$\omega_{\text{LSP}} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + 2\varepsilon_m}}. \quad (2.25)$$

Zusätzlich zur Dipolmode können ebenfalls Anregungen höherer Multipolordnungen auftreten. Die resultierenden Resonanzfrequenzen folgen dabei der Reihe

$$\omega_{\text{LSP}_l} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \frac{l+1}{l}\varepsilon_m}}, \quad (2.26)$$

wobei l die Drehimpulsquantenzahl der jeweiligen Multipolordnung bezeichnet. Der Faktor $\frac{l}{l+1}$ ergibt sich dabei aus den Exponenten der Radiallösungen der zu dem Problem gehörenden Laplace-Gleichung. Für Partikel, die der Bedingung $R \ll \lambda$ genügen, spielt fast ausschließlich die Dipolkomponente eine Rolle. Höhere Ordnungen gewinnen im Falle größerer Partikel an Bedeutung, die dann allerdings nicht mehr gut durch die quasi-statische Näherung, sondern im Rahmen der Mie-Theorie zu beschreiben sind. Auf der anderen Seite weicht die dielektrische Funktion im Falle sehr kleiner Partikel ($R < 5 \text{ nm}$) aufgrund von Quanteneffekten

wie bspw. *Confinement* von jener des Volumenmaterials ab und muss dadurch ebenfalls als Funktion des Partikelradius $\varepsilon(\omega, R)$ betrachtet werden [357, S. 13].

Aus der quasi-statischen Näherung ergeben sich bereits entscheidende Zusammenhänge im Hinblick auf das Resonanzverhalten lokalisierter Oberflächenplasmonen. So wird die Lage der Resonanz durch das Material des Partikel selbst, aber auch maßgeblich durch die dielektrische Umgebung bestimmt. Betrachtet man Partikel, die auf einem Substrat liegen bzw. teilweise von zwei unterschiedlichen Medien umgeben werden, so ergibt sich aus den jeweiligen Flächenanteilen eine effektive dielektrische Funktion des umgebenden Mediums. Dieser Umstand muss einerseits bei der Beschreibung berücksichtigt werden, ermöglicht es aber andererseits, die Resonanzfrequenz durch geschickte Wahl und Verteilung des Umgebungsmaterials für eine spezifische Anwendung zu optimieren.

Resonanzverhalten jenseits der quasi-statischen Näherung

Neben der dielektrischen Funktion des Partikels und seiner Umgebung existieren noch weitere Einflussfaktoren auf die Lage der LSP-Resonanz. Wie zuvor bereits angedeutet, hat die Partikelgröße einen Einfluss auf die optischen Eigenschaften der betrachteten Nanopartikel. So führen Retardierungseffekte mit zunehmendem Partikelradius zu einer Rotverschiebung der Resonanz. Zusätzlich gewinnt, wie bereits angedeutet, die Quadrupolmode mit zunehmendem Partikelradius an Bedeutung und kann für große Partikel ($R \approx 50$ nm) sogar zur dominanten Mode werden. Da die Quadrupolmode im Vergleich zur Dipolmode inhärent rotverschoben ist, tritt dadurch zusätzlich eine Verschiebung des Resonanzspektrums zu größeren Wellenlängen auf [81].

Neben der Größe der Partikel hat deren Form einen entscheidenden Einfluss auf ihre optischen Eigenschaften und entsprechend die Plasmonenresonanz, da sich mit der Form das vorliegende elektrodynamische Problem grundlegend ändern kann. So kann bspw. die Plasmonenresonanz im Falle von silbernen Nanokegeln allein durch Variation des Öffnungswinkels bzw. der Höhe um etwa 200 nm verschoben werden [360]. Erlaubt man zusätzlich unterschiedliche Partikelformen, ist es sogar möglich, die Plasmonenresonanz um mehrere Hundert Nanometer zu verschieben und so bspw. das gesamte sichtbare Spektrum abzudecken [361]. Durch noch komplexere Partikelgeometrien lassen sich die plasmonischen Eigenschaften sogar noch spezifischer an die beabsichtigte Anwendung anpassen [362].

Für nicht-radialsymmetrische Partikelformen hat ebenso die Polarisation des anregenden Lichtes relativ zur Ausrichtung des Partikels einen entscheidenden Einfluss auf die plasmonischen Eigenschaften. So besitzen als einfachstes Beispiel metallische Nanostäbe zwei

unterschiedliche Plasmonresonanzen je nachdem, ob die Polarisation des anregenden Lichtes entlang der kurzen oder langen Seite zeigt. Durch Vergrößerung des Aspektverhältnisses können die beiden Resonanzfrequenzen weiter auseinander geschoben werden [82].

Diese Beispiele sollen verdeutlichen, dass die exakte Form der Plasmonenresonanz für ein gegebenes Partikel eine komplizierte Funktion aus nicht nur Materialparametern, sondern ebenso der Form und Ausrichtung des Partikels ist. Dies birgt einerseits die Möglichkeit, die plasmonischen Eigenschaften der Partikel für eine gegebene Anwendung bestmöglich zu optimieren, andererseits führen selbst leichte Variationen von Partikel zu Partikel potentiell zu einem grundlegend anderen Verhalten, was die Berechnung des Verhaltens einzelner Partikel ungemein erschwert.

2.2.2. Dämpfung von lokalisierten Oberflächenplasmonen

Die im Zuge der optischen Anregung von LSPs in den jeweiligen Partikeln und Strukturen aufgenommene Energie wird durch Dämpfungsmechanismen in andere Energieformen umgewandelt, die technisch zur Photokatalyse [363, 364], Photodetektion [66] oder Spektroskopie genutzt werden können [51, 365, 366]. In einer ersten Unterteilung lassen sich die Mechanismen in strahlenden und nicht-strahlenden Plasmonenzerfall unterteilen. Von diesen sollen im Folgenden die Emission von Strahlung und die damit verbundene lokale Verstärkung des elektrischen Feldes als strahlender Zerfallskanal sowie die Generation energiereicher Ladungsträger und Thermalisierung als nicht-strahlender Zerfallskanal betrachtet werden.

Emission von Strahlung und lokale Feldverstärkung

Da lokalisierte Oberflächenplasmonen im Gegensatz zu Oberflächen-Plasmon-Polaritonen oder Volumenplasmonen direkt optisch angeregt werden können [367, S. 256ff], stellt auch die direkte Emission von Strahlung einen aktiven Zerfallskanal dar. Das Plasmon kann dabei als schwingender Dipol beschrieben werden, der Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung abstrahlt.² Das elektrische Feld an der Partikeloberfläche $E_g(R, \omega)$ setzt sich also aus dem externen, anregenden Feld E_0 und dem Feld des elektrischen Dipols $E_r(R)$ zusammen. Daraus ergibt sich unter Verwendung der Näherung für das Nahfeld eines elektrischen Dipols

$$E_r(r) = \frac{2p}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m r^3} \quad (2.27)$$

²Analog zum letzten Abschnitt gewinnt die Quadrupolmode für größere Partikel zunehmend an Bedeutung.

und den Gleichungen (2.18) und (2.19)

$$E_g(R, \omega) = E_r(R) + E_0 = 2 \frac{\varepsilon(\omega) - 1}{\varepsilon(\omega) + 2} E_0 + E_0 = \frac{3\varepsilon(\omega)}{\varepsilon(\omega) + 2} E_0, \quad (2.28)$$

wobei als umgebendes Medium Luft ($\varepsilon_m \approx 1$) angenommen wird [368, S. 475]. Dieses Feld weist ebenso wie das interne Feld E_i und die Polarisierbarkeit α eine Resonanz auf und wird für $\varepsilon_r(\omega) = -(2 + \varepsilon_i(\omega))$ bei der Frequenz ω_{LSP} maximal. Daraus resultiert eine Verstärkung des elektrischen Feldes an der Partikeloberfläche [369, S. 38]:

$$T_{\text{el}} = \left| \frac{E(R)}{E_0} \right|^2 = \left| \frac{3\varepsilon_r}{\varepsilon_i} \right|^2 \quad (2.29)$$

Silber als Material weist dabei einen Verstärkungsfaktor von etwa $T_{\text{el}} \approx 480$ auf. Aufgrund des so genannten Blitzableiter-Effekts (engl. *lightning-rod effect*) kann diese Verstärkung in Abhängigkeit der Form des Partikels sogar deutlich höher ausfallen [370, S. 259ff]. Betrachtet man bspw. ein kegelförmiges Partikel, in dem LSPs entlang der Kegelahse angeregt werden, so werden die an der kollektiven Plasmonenschwingung beteiligten Elektronen im unteren Teil des Kegels räumlich zusätzlich eingeschränkt und die Ladungsträgerdichte daher in diesem Bereich erhöht. Dadurch bildet sich um diesen Bereich des Partikels ein stärkeres elektrisches Feld aus, als dies im oberen, breiteren Bereich des Kegels der Fall ist. Dies bedeutet, dass Partikel, die typischerweise keine perfekten Sphären darstellen, sondern durchaus Oberflächenstrukturen aufweisen, gerade an jenen Strukturen die größte potentielle E-Feldverstärkung aufweisen. Darüber hinaus kann man Partikel und Strukturen derart designen, dass sie an den gewünschten Stellen möglichst große Krümmungen aufzuweisen und so das elektrische Feld dort noch lokalisierter und deutlich höher verstärken.

Partikel können außerdem über ihre jeweiligen Nahfelder koppeln. Ordnet man bspw. sphärische Partikel zu einem zweidimensionalen Feld an, so wird das zu betrachtende elektromagnetische Problem durch diese Kopplung derart verändert, dass sich das Resonanzverhalten der Partikel mit abnehmendem Partikelabstand zunehmend von jenem eines einzelnen Partikels unterscheidet [55, 65]. Bringt man Partikel bis auf eine Lücke von wenigen Nanometern zusammen, so kann diese Partikelanordnung mit Lücke als Resonator fungieren, der das elektrische Feld im sogenannten *Hot-Spot*, also in der Lücke zwischen den beiden Partikeln, drastisch verstärkt [371–373].

Neben der bereits in der Einleitung zu dieser Arbeit angesprochenen Verwendung entsprechender Strukturen zu Verbesserung der Effizienz optoelektronischer Bauteile, findet der Effekt ebenso Anwendung bei einer Reihe spektroskopischer Verfahren wie bspw. der

Raman-Spektroskopie (vgl. Abschnitt 2.1.1). Hierbei wird bei geeigneter Wahl der Wellenlänge der anregenden Strahlung nicht nur diese Primärstrahlung, sondern auch die durch den Raman-Effekt gestreute Sekundärstrahlung verstärkt. Der Verstärkungsfaktor $G_R(\omega_L, \omega_{S/AS})$ der gestreuten Raman-Intensität kann dabei als

$$G_R(\omega_L, \omega_{S/AS}) = |A(\omega_L)|^2 |A(\omega_{S/AS})|^2 \propto \left| \frac{\varepsilon(\omega_L) - \varepsilon_0}{\varepsilon(\omega_L) + 2\varepsilon_0} \right|^2 \left| \frac{\varepsilon(\omega_{S/AS}) - \varepsilon_0}{\varepsilon(\omega_{S/AS}) + 2\varepsilon_0} \right|^2 \left(\frac{R}{R+d} \right)^{12} \quad (2.30)$$

beschrieben werden, wobei ω_L die Frequenz des anregenden Lasers, $\omega_{S/AS}$ die Frequenz des Stokes- oder Anti-Stokes-Streulichts, R den Partikelradius und d den Abstand zwischen Partikeloberfläche und dem Raman-aktiven Medium bezeichnet. Technisch umgesetzt wird dies zum einen durch die gezielte Strukturierung eines Substrates, auf welches molekular dünne Schichten des zu untersuchenden Materials aufgebracht werden. Dieses Verfahren wird entsprechend als oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie (engl. *surface-enhanced Raman spectroscopy* (SERS)) bezeichnet [365, 374]. Zum anderen ist es möglich, ein Rastersondenmikroskop mit einer metallischen Spitze auszustatten, die ebenfalls plasmonische Eigenschaften aufweist. Dieses Verfahren wird als spitzenverstärkte Raman-Spektroskopie (engl. *tip-enhanced Raman spectroscopy* (TERS)) bezeichnet [375–377]. Dadurch wird es aufgrund der sehr lokalen Feldverstärkung durch die spitz zulaufende, konische Spitze möglich, Auflösungen unterhalb des Beugungslimits zu erzielen und sogar Raman-Spektren einzelner Moleküle aufzunehmen [378–380].

Nicht-strahlender Plasmonenzerfall und Generation energiereicher Ladungsträger

Neben der Emission von Strahlung werden Plasmonen ebenso durch Streuprozesse gedämpft. Dabei geht Energie der kollektiven Anregung auf einzelne Elektron-Loch-Paare über. Damit ein solcher Übergang möglich ist, müssen Elektronen im Rahmen der Elektron-Plasmon-Wechselwirkung in einen unbesetzten Zustand gestreut werden, wobei Energie- und Impulserhaltung erfüllt sein müssen. Eine wesentliche Einschränkung hierbei ist, dass das Plasmon analog zu einem Photon keinen nennenswerten Impuls trägt [69, 381]. Betrachtet man die in Abb. 2.12 schematisch dargestellte Bandstruktur eines Metalles wie Gold, so sieht man, dass diese Bedingungen für die Anregung eines Elektrons in einen unbesetzten Zustand des S-Bandes entweder als vertikaler, Interbandübergang aus dem D-Band oder als Intrabandübergang erfüllt werden kann. Im Folgenden soll betrachtet werden, welche der potentiellen Zerfallskanäle zur Anregung sogenannter heißer Ladungsträger (engl. *hot-carriers*) führen, die deutlich höhere Energien als typische thermisch angeregte Ladungsträger aufweisen.

Eine Interbandanregung, wie sie in Abb. 2.12(a) dargestellt ist, benötigt eine gewisse Schwel-

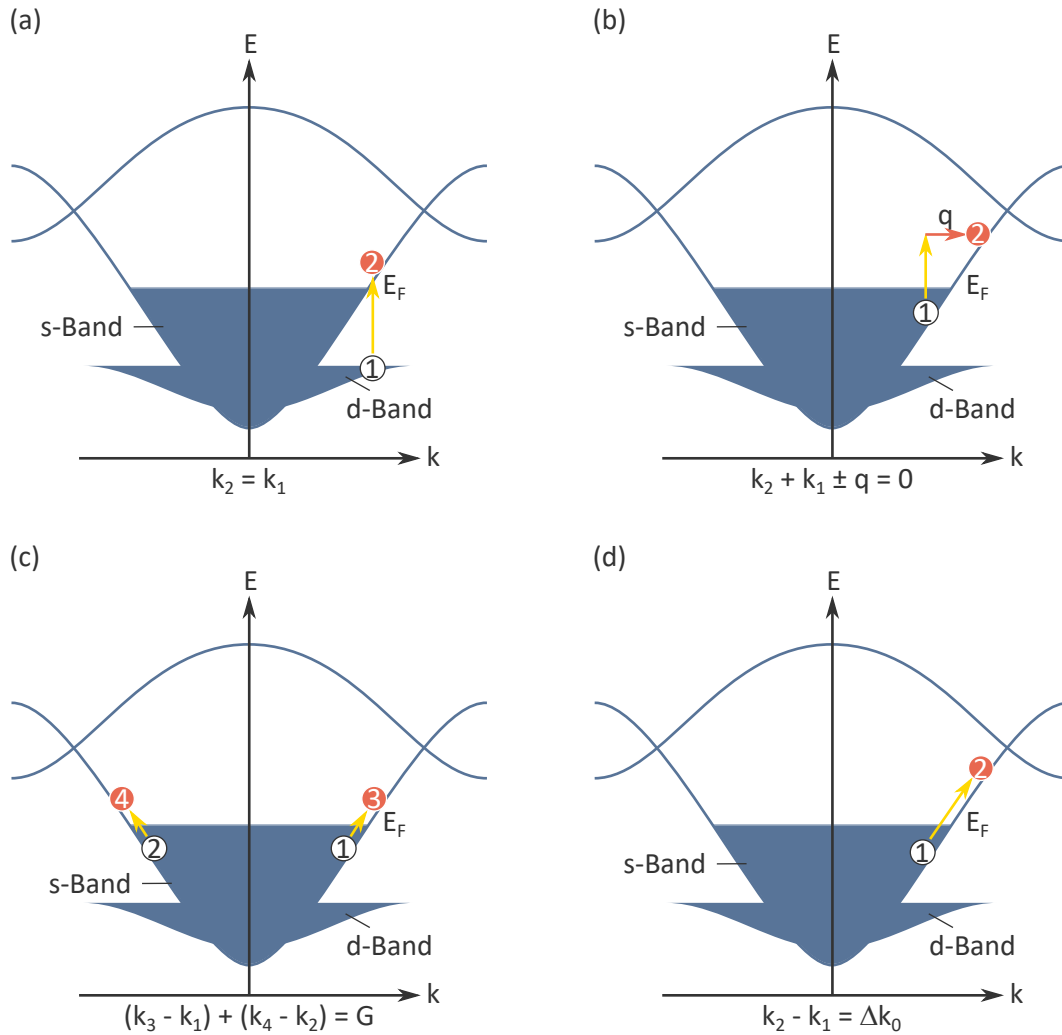


Abbildung 2.12.: Einzelpartikelanregung im Rahmen des Zerfalls eines Plasmons mit Energie $\hbar\omega$. Die gefüllte Fläche bis zur Fermi-Energie E_F stellt die Füllung des d- und s-Bandes dar. Weiße Kreise repräsentieren Lochzustände, wohingegen rote Kreise Elektronenzustände repräsentieren. Die Nummern innerhalb stellen jeweils den Index des k -Wertes in der Gleichung unterhalb der Abbildung dar. (a) Interbandübergang eines Elektrons von d- in s-Band. (b) Phonon- bzw. defektunterstützte Anregung. Der Impuls q wird durch Phonon- bzw. Defektstreuung bereitgestellt. (c) Umklappprozess im Rahmen der Elektron-Elektron-Wechselwirkung. Die Impulsüberträge der beiden Teilprozesse (1,3) und (2,4) sind entgegengesetzt und addieren sich zu 0 bzw. einem Gittervektor G . (d) Direkter Plasmonzerfall im Rahmen der Landau-Dämpfung.

lenenergie. Diese beträgt bspw. für Gold etwa 2.3 eV (\cong 540 nm) und für Silber etwa 3.7 eV (\cong 335 nm) [382]. Die durch diesen Prozess angeregten Elektronen werden ab Erreichen der Schwellenenergie in einen Zustand knapp oberhalb der Fermi-Energie angeregt. Die zurückbleibenden Löcher weisen zwar hohe Energien auf, ihre Geschwindigkeit ist allerdings aufgrund der hohen effektiven Masse des d-Bandes sehr gering. Dadurch können beide Ladungsträgerarten kaum technisch genutzt werden, da sie zu wenig Energie besitzen, um die Austrittsbarriere zu überwinden, bzw. die Oberfläche des Partikels nur selten erreichen.

Unterhalb der Schwellenenergie, können Elektronen nur über Intradbandübergänge angeregt werden. Die zu überwindende Impulsdifferenz für die entsprechende Anregung bedarf allerdings einer zusätzlichen Streuung, um die Impulserhaltung zu gewährleisten. Der zusätzliche Impulsübertrag kann dabei durch zusätzliche Streuung an einem Phonon oder einer Störstelle erreicht werden (s. Abb. 2.12(b)). Dieser Prozess resultiert typischerweise in der Generation heißer Ladungsträger, da Elektronen weit über das Fermi-Niveau hinaus angeregt werden können und Löcher im Vergleich zum d-Band eine deutlich geringere effektive Masse aufweisen.

Ein weiterer Effekt, der zur Plasmonendämpfung beiträgt, ist Elektron-Elektron-Streuung. Ein entsprechender Prozess ist schematisch in Abb. 2.12(c) dargestellt. Da im Rahmen dieses Prozesses die Anregungsenergie symmetrisch auf zwei Elektronen aufgeteilt wird, spielt der Prozess allerdings keine wesentliche Rolle bei der Generation heißer Ladungsträger [69, 381].

Im Falle von Nanostrukturen treten durch die räumliche Einschränkung der Plasmonmoden ebenso *Confinement*-Effekte auf. Für die Streuung des Plasmons an der Partikeloberfläche gilt die Impulserhaltung nicht länger und es kommt gewissermaßen zu einer diagonalen Anregung, wie dies in Abb. 2.12(d) dargestellt ist. Dieser Prozess wird auch Oberflächenunterstützter Plasmonenzerfall oder auch als Landau-Dämpfung bezeichnet [383–391].³ Da das *Confinement* der Plasmonmode nicht nur durch die Partikelgröße sondern ebenso durch die dielektrische Umgebung, die Partikelform und Feldverteilung und die Art der jeweiligen Mode bestimmt wird, haben die Parameter ebenso Einfluss auf die Zerfallsrate durch diesen Kanal [68, 71, 72, 381, 393].

Neben Einzelpartikelanregungen findet ebenso eine resistive Dämpfung der LSPs statt und angeregte Ladungsträger thermalisieren. Dadurch kommt es zu einer Aufheizung der Struktur, die technisch damit als lokale Nanohitzequelle verwendet werden kann [70, 394–398].

³Nicht zu verwechseln mit der Landau-Dämpfung von elektromagnetischer Strahlung in einem Plasma [392]

Damit erlauben plasmonische Nanostrukturen den Transfer von Energie nicht nur in Form von elektromagnetischer Strahlung in ihrem Nahfeld, sondern ebenso in Form von energiereichen Ladungsträgern, die in angrenzende Materialien transferiert werden können oder in Form von Wärme.

2.3. Ladungstransfer in Goldnanopartikel-Graphen-Hybridstrukturen

Nachdem nun in den beiden vorherigen Abschnitten Graphen und metallische Nanopartikel separat betrachtet wurden, sollen zum Abschluss dieses Kapitels Hybridstrukturen aus Goldnanopartikeln und Graphen besprochen werden. Hierbei werden zum einen der Kontakt zwischen Gold und Graphen und zum anderen der Transfer von angeregten Ladungsträgern beschrieben.

Der Kontakt zwischen Gold und Graphen kann idealisiert, wie bereits in Abschnitt 2.1.4 angesprochen, als Metall-Halbleiter-Kontakt beschrieben werden [83]. Vergleicht man die Austrittsarbeiten von Gold und Graphen, so stellt man fest, dass die Fermi-Energie von Graphen um etwa 0.6 eV über jener von Gold liegt [48, 80]. Bringt man die beiden Materialien in Kontakt, so findet ein Ladungstransfer statt, bei dem Elektronen aus dem Graphen ins Gold transferiert werden. Dies wiederum führt dazu, dass sich eine Raumladungszone zwischen den positiv geladenen Ionenrümpfen im Graphen und den zusätzlichen Elektronen im Gold ausbildet. Die Fermi-Energie im Graphen fällt somit unter den Dirac-Punkt und das Graphen wird p-dotiert [73, 212]. Es bildet sich somit ein Schottky-Kontakt aus, dessen Barrierenhöhe der Austrittsarbeitendifferenz von 0.6 eV entspricht. Die resultierende Zustand ist in Abb. 2.13 dargestellt.

Heiße Ladungsträger können die Kontaktbarriere überwinden und aus dem Goldnanopartikel ins Graphen transferieren. Im Falle der Kombination aus Gold und Graphen handelt es sich bei der transferierten Ladungsspezies typischerweise um Elektronen [73, 75]. Sofern man keine zusätzliche Spannung anlegt, um die so extrahierten Elektronen abzutransportieren, stellt sich ein Gleichgewicht zwischen dem Ladungsstrom aus dem Gold und dem entgegengesetzt gerichteten Diffusionsstrom ein. Bei welcher Ladungsverteilung dieses Gleichgewicht einsetzt, ist dabei von der Generations- bzw. Transferrate von heißen Elektronen und der Intensität der eingestrahnten Lichts abhängig [68, 78].

Die Betrachtung eines beliebigen Gold-Graphen-Kontaktes ist in der Praxis deutlich komplexer als die bisher beschriebene Idealisierung. Da die im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Goldnanopartikel lediglich auf dem Graphen aufliegen und im Citrat-Verfahren hergestellt wurden und somit zusätzlich eine Passivierungsschicht aus Citrat besitzen [399, 400], ent-

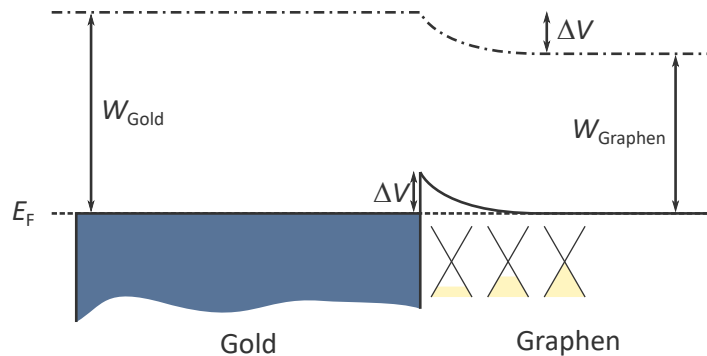


Abbildung 2.13.: Schematische Darstellung des Banddiagramms eines Gold-Graphen-Kontaktes, wobei die hier aufgrund der zweidimensionalen Natur von Graphen das Banddiagramm in lateraler Richtung dargestellt ist. Hierbei bezeichnen W_{Gold} und W_{Graphen} die Austrittsarbeiten von Gold und Graphen. E_F bezeichnet die Lage der Fermi-Energie des Systems und ΔV die Differenz der Austrittsarbeiten von Gold und Graphen

spricht der resultierende Zustand eher einem Metall-Isolator-Halbleiter-Kontakt [214]. Die Schichtdicke des Isolators hat dabei maßgeblichen Einfluss, ob der Kontakt zu einer p- oder n-Dotierung des Graphens führt [48, 214]. Unterschiedliche Goldoberflächen weisen unterschiedliche Austrittsarbeiten auf, wodurch der resultierende Gold-Graphen-Kontakt ebenso dadurch bestimmt wird, mit welcher Facette ein spezifisches Partikel auf dem Graphen aufliegt. Außerdem kann die Einführung zusätzlicher Defektzustände im Graphen ebenfalls einen Einfluss auf die Transferrate haben [401]. Damit ist es im Rahmen dieser Arbeit nur bedingt sinnvoll, einzelne Partikel miteinander quantitativ zu vergleichen. Vielmehr wird versucht, Trends in den Experimenten in einem konsistenten Gesamtbild zu erfassen.

3. Diskussion der Ergebnisse

Im Rahmen dieses Promotionsprojektes wurden Nanopartikel-Graphen Hybridstrukturen untersucht. Einerseits sollte dabei ein tiefgehendes Verständnis über den Einfluss von Plasmon-induzierten, energiereichen Ladungsträgern aus den Nanopartikeln auf das Graphen gewonnen werden, um damit zu einer konsistenten Beschreibung der auftretenden Effekte beizutragen. Andererseits wurde ein im Vergleich zu konventionellen Methoden schonenderes Verfahren entwickelt, um empfindliche zweidimensionale Materialien zu strukturieren und so zu einer idealeren Realisierung der Integration in optoelektronischen Bauteilen beizutragen. Die entscheidenden wissenschaftlichen Ergebnisse sind in anerkannten, wissenschaftlichen Fachzeitschriften veröffentlicht. Dabei handelt es sich um die im Folgenden beigefügten Publikationen, auf denen die vorliegende Thesis basiert.

3.1. Veröffentlichung I: *Modifying graphene's lattice dynamics by hot-electron injection from single gold nanoparticles*

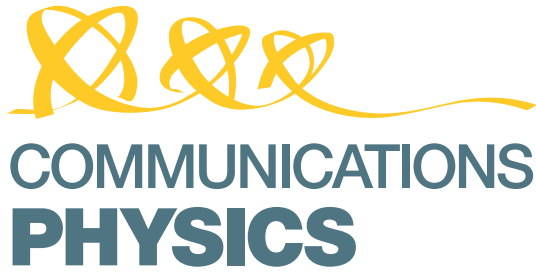
Wie in Abschnitt 2.1.4 beschrieben, haben Störungseffekte einen großen Einfluss auf die elektronische Struktur von Graphen, die maßgeblich für dessen besondere Eigenschaften verantwortlich ist. Durch die starke Kopplung von Elektronen und Phononen in Graphen wird dieser Einfluss ebenfalls in Raman-Spektren sichtbar. Ziel dieser Arbeit war es, den Einfluss individueller Goldnanopartikel auf das darunterliegende Graphen zu untersuchen und dabei zu unterscheiden, welche Effekte auf die resonante Anregung von LSPs im Goldpartikel zurückzuführen sind. Ortsaufgelöste Raman-Spektroskopie erwies sich dabei als ideale Methodik, da der zur Raman-Spektroskopie verwendete Laser simultan zur Anregung von Phononen im Graphen LSPs im Nanopartikel anregt, sofern die verwendete Wellenlänge in Resonanz ist. Da, wie in Abschnitt 2.2.2 beschrieben, die Plasmonenresonanz von Partikel zu Partikel stark variieren kann, erhält man außerdem über die Verstärkung des Raman-Signals durch strahlenden Plasmonenzerfall ein Maß dafür, inwiefern LSPs bei der verwendeten Anregungswellenlänge resonant angeregt werden.

Zur Herstellung der Proben, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden, wurde kommerziell erhältlich Graphen verwendet, das in einem CVD-Prozess auf Kupferfolie hergestellt und auf ein isolierendes Quarzsubstrat transferiert wurde. Um durch den Strukturierungsprozess an der Kontaktstelle keine Defekte im Graphen zu induzieren (s. Abschnitt 3.2) wurden

die verwendeten Nanopartikel aus einer Suspension auf die Probe aufgetropft. Verwendet wurden zwei unterschiedliche Arten von Partikeln. Einerseits wurden Goldnanopartikel mit einem mittleren Durchmesser von 250 nm und andererseits Goldnanopartikel mit einer zusätzlichen Silicathülle mit einem mittleren Kerndurchmesser von 100 nm und einer Hüllendicke von 20 nm verwendet. Die Partikelgrößen wurden dabei so gewählt, dass die Plasmonenresonanz der beiden Partikelarten durch die jeweils unterschiedliche dielektrische Umgebung bei vergleichbaren Anregungswellenlängen auftritt. Allerdings verhindert die zusätzliche Silicatbarriere der umhüllten Goldpartikel, dass evtl. generierte heiße Ladungsträger in das Graphen migrieren können. Damit konnte durch Untersuchung der beiden Partikelarten jeweils in und außerhalb der Resonanz, sichergestellt werden, dass die auftretenden Effekte den ihren Ursachen zugeordnet werden können. Darüber hinaus wurden nur Partikel untersucht, die mindestens einige Mikrometer Abstand zu einem benachbarten Partikel hatten, um Kopplungseffekte, wie sie in Abschnitt 2.2.2 angesprochen wurden, auszuschließen und die jeweiligen Partikel individuell zu betrachten.

Es zeigt sich aus nicht-resonanten Messungen, dass die Auflage des Partikels auf dem Graphen nicht zu einer lokalen Verspannung des Graphens führt. Resonante Anregung hingegen führt im Falle der Goldnanopartikel sowohl zu einer Zunahme der Ladungsträgerdichte innerhalb des Graphens wie auch zu einer deutlichen Aufheizung des Graphens. Beide Effekte skalieren mit der verwendeten Laserleistung, treten aber im Falle der umhüllten Partikel nicht auf, was dafür spricht, dass die Aufheizung des Graphens im Wesentlichen durch die Thermalisierung transferierter heißer Ladungsträger stattfindet. Diese Zusammenhänge lassen sich anhand der in Abschnitt 2.1.4 besprochenen Einflüsse von Temperatur und Ladungsträgerdichte auf die Position der einzelnen Raman-Moden erschließen. An dieser Stelle sei erwähnt, dass in der Veröffentlichung die Kopplung von Phononen und Plasmonen als potentielle Ursache für die Ladungsträgerdichteabhängigkeit der Frequenz der G-Mode dargestellt wird. Dies ändert zwar nichts an der Aussagekraft der Ergebnisse, allerdings ist nach aktuellem Stand der Wissenschaft die Kopplung von Elektronen und Phononen, wie in Abschnitt 2.1.4 beschrieben, die mehrheitlich akzeptierte Ursache.

Die Nanopartikel-Graphen Hybridstrukturen, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, wurden von M. Weinhold hergestellt. Die Konzeption der Experimente wurde von P. J. Klar und M. Weinhold ausgearbeitet. Die Ergebnisse wurden von S. Chatterjee, P. J. Klar und M. Weinhold diskutiert und die in der Veröffentlichung vorgestellte Methodik entwickelt. Das Manuskript wurde von M. Weinhold erstellt und von S. Chatterjee und P. J. Klar überarbeitet. Die Ergebnisse wurden unter einer *Creative-Common-Lizenz* zur freien Verfügung in *Communications Physics* veröffentlicht.



ARTICLE

<https://doi.org/10.1038/s42005-019-0115-y>

OPEN

Modifying graphene's lattice dynamics by hot-electron injection from single gold nanoparticles

Marcel Weinhold¹, Sangam Chatterjee¹ & Peter J. Klar¹

Two-dimensional layered materials like graphene pave the way to advanced (opto-) electronic devices. Their extraordinary properties can be further controlled employing plasmonic nanostructures. The interplay between two-dimensional material and plasmonic nanostructures yields enhanced light focusing, large absorption cross sections, and hot-carrier generation due to the excitation and decay of localized surface plasmons. However, this interplay strongly depends on the particle's environment and geometry mandating the investigation of individual structures. Here, we show that Raman spectroscopy reveals locally resolved information about charge transfer, temperature, and strain distribution of graphene sheets in the vicinity of individual spherical gold nanoparticles. Hot-electrons are efficiently injected into graphene under resonant excitation of the localized surface plasmons of the gold nanoparticle. Additionally, heating of the graphene sheet and its intrinsic strain can be separated and quantified. Hence, the presented analysis provides unprecedented insights into the underlying microscopic physics enabling better device design in the future.

¹Institute of Experimental Physics I and Center for Materials Research, Justus Liebig University Giessen, Heinrich-Buff-Ring 16, 35392 Giessen, Germany. Correspondence and requests for materials should be addressed to P.J.K. (email: peter.j.klar@physik.uni-giessen.de)

Graphene, the two-dimensional manifestation of sp^2 -hybridized carbon atoms arranged in a honeycomb structure, was first experimentally verified by Novoselov and Geim in 2004¹. Since then, it has been studied intensively resulting in the revelation of numerous extraordinary properties^{2–6}. Consequently, graphene is discussed as material for a variety of applications including thermal management, membrane technology, and next-generation (opto-) electronic devices^{7–12}. Hence, the role of contacts, carrier injection, and compatibility with conventional, metal-based electronics are of utmost importance requiring in-depth studies of nanostructured devices.

Nanoscale metal contacts display plasmonic properties, which can drastically alter their electrical properties as well as their optical response. Hence, hybrids combining graphene and plasmonic nanostructures may not only serve as model systems for contacts in carrier injection or carrier extraction experiments but also feature an enhanced optical-absorption cross-section compared to pristine graphene¹³. Well-designed plasmonic structures lead to a near-field confinement of the incident light due to the excitation of collective free-carrier oscillations, so-called localized surface plasmons (LSP)^{14–16}. Such LSPs cause enormous electric-field enhancements. The excitation of LSPs is a resonant process and the resonance energy is a function of the optical properties of the structure's material and the surrounding medium. Hence, the resonance frequency may lie within the visible or near-infrared region of the electromagnetic spectrum depending on the size and the shape of the plasmonic structure. Excited LSPs may decay into energy-rich electron-hole pairs due to Landau damping¹⁷. Such 'hot-carriers' have recently received significant attention across many disciplines as they, e.g., enable successful photocatalysis^{18,19} or photothermal desalination^{20,21}. In graphene-based devices, hot-carriers may generate photocurrents²² or locally increase the electron density leading, for example, to the formation of pn-junctions²³.

The use of gold as material for plasmonic nanostructures in such devices is preferable for various reasons^{24–26}. Desirable features include the low contact barrier between gold and graphene of approx. 0.6 eV^{27,28}. Furthermore, the dielectric characteristics typically yield plasmonic resonances in the visible or near-infrared range of the electromagnetic spectrum, and the chemical inertness of gold at ambient conditions guarantees longevity of the hybrid arrangement.

Intuitively, the electronic properties will dominate the effects of hot-carrier injection²⁹. However, the strong electron-phonon coupling in graphene also should yield an influence of the free-carrier concentration on graphene's phonon dispersion relation. This is theoretically described either by plasmon-phonon coupling^{20,30} or by dynamic electron-phonon coupling^{31,32}. So far, only little experimental evidence supports these fundamental claims^{33–35}. Currently, a unified theory does not exist, as yet existing theories do not even conclusively agree.

In this work, we reveal the intricate interplay between hot-electrons injected from plasmonic nanoparticles into graphene and graphene's phonons and show how the coupling between them alters quantifiably graphene's phonon dispersion relation. Spatially resolved micro-Raman spectroscopy is an ideally suited tool for this study as the generation of hot-electrons due to the excitation laser and the detection of the corresponding Raman spectra occur simultaneously and on the same spot. Furthermore, micro-Raman spectroscopy provides an easy access to single particle measurements, which is desirable since the plasmonic properties of such particles vary drastically with the particle's size and shape. We study individual nanoparticles positioned on single-layer graphene on quartz substrates by Raman microscopy. The nanospheres consist either of pristine gold or of silica-shelled gold. In particular, we perform Raman mappings on such

individual nanoparticles employing different excitation wavelengths in order to realize excitation conditions on-resonance and off-resonance with the nanoparticle's LSPs.

Results

Raman mappings in the vicinity of a gold nanoparticle. The top curve in Fig. 1a displays a characteristic Stokes Raman spectrum of graphene. The graphene structure belongs to the space group $P6/mmm$ according to Hermann-Mauguin notation³⁶. The so-called G mode is associated with sp^2 -hybridized carbon where the sublattices of the two inequivalent carbon atoms per unit cell vibrate against each other^{37,38}. It is the only mode in graphene's Raman spectrum originating from an ordinary first-order phonon Raman process. It corresponds to the excitation of the degenerate transverse optical (TO) phonons and the longitudinal optical (LO) phonons with E_{2g} symmetry at the Γ -point of the 1st Brillouin zone³⁸. Both, the so-called D mode and the 2D mode (sometimes referred-to as G' mode) involve the excitation of TO phonons with A_{1g} symmetry near the K or K' points³⁶. Defect scattering in case of the D mode and the simultaneous excitation of two phonons with momenta of equal magnitude in case of the 2D mode ensure the conservation of momentum. Consequently, the D mode is a defect-induced mode while the 2D mode is a two-phonon Raman process and does not require the presence of defects. All three modes show characteristic changes in the presence of gold nanoparticles (see Fig. 1b) as shown in the lower set of spectra in Fig. 1a. Here, the spot is scanned across the gold nanoparticle as indicated by the pictograms. The spectra are normalized to the intensity of the 2D mode and the corresponding factors denote the normalization factors of the 2D mode. The nanoparticle strongly enhances the three Raman signals in its vicinity. Two major effects related to the transceiver action of gold nanoparticles cause the enhancement: receiver action is due to the formation of LSPs. The confinement of the incident light leads to a significant increase in the squared electric-field strength that, in turn, is proportional to the scattered Raman intensity. Emitter action is due to a coupling of the near-field Raman-scattered light to the far-field by the metallic nanoparticle that effectively acts as an antenna. The presence of the strong Raman enhancement indicates a rather resonant LSP excitation. Furthermore, gold nanoparticles act as local defects. This is corroborated by the ratio between the signals of the defect-induced D mode and the G mode of graphene that increases from a value of nearly 0.3 to more than a value of 1 at the particle site while the intensity ratio between 2D and G mode is almost constant (see Fig. 1a).

Corresponding spatial mappings of the Raman intensity of graphene in the vicinity of a pristine gold nanoparticle obtained using an excitation wavelength of 633 nm are shown in false colors for the D, the G, and the 2D Raman modes, from top to bottom in Fig. 1c, respectively. The dashed horizontal lines indicate the positions where the spectra plotted in panel a were recorded. The spatial extent of the enhancement appears to be larger than the actual particle size since these maps originate from a convolution of the actual particle size and the virtually diffraction-limited laser spot. The nanoparticle not only enhances the intensities of the Raman signals, but also influences their Raman shifts. The Raman shifts correspond to the vibrational frequencies of the excited optical phonon branch at specific wave vectors, that is, at characteristic points of the 1st Brillouin zone (the G mode corresponds to the Γ -point, the 2D mode to the K and the K' -points). Hence, they offer direct access to specific points of the phonon dispersion relation, which is very sensitive to strain, temperature, and coupling of the phonons with other excitations.

In the following, we will focus on the 2D mode and the G mode Raman signals as the underlying microscopic processes are solely determined by the intrinsic phonons of graphene and do not

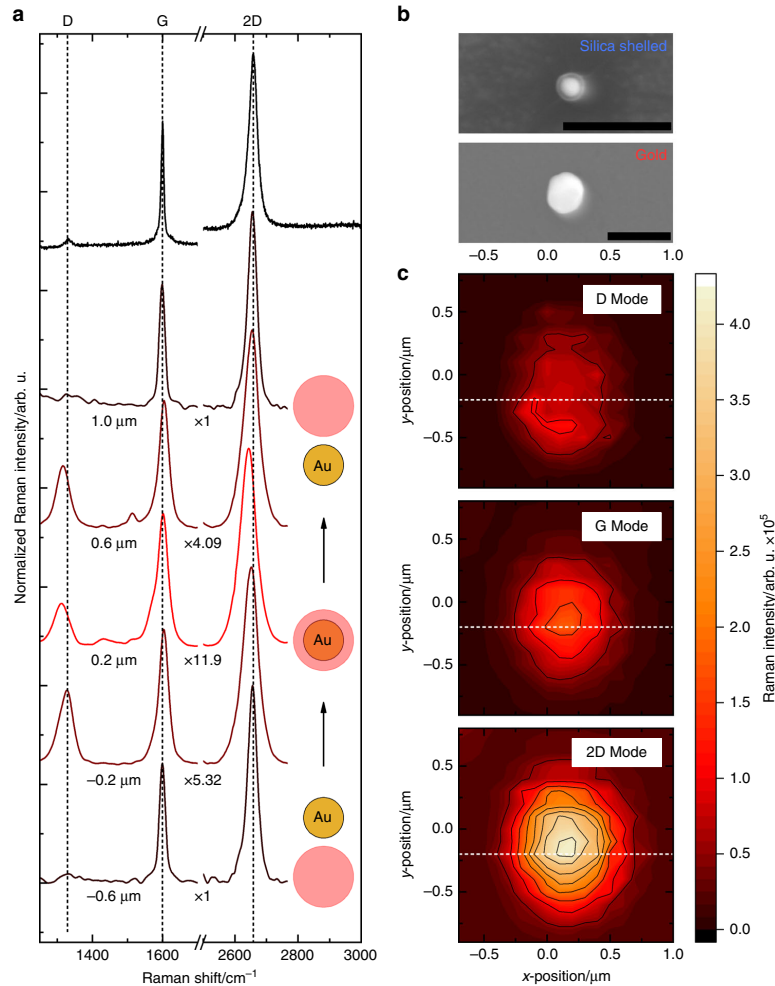


Fig. 1 Intensity of the Raman signal in the vicinity of a gold nanoparticle. **a** Series of Raman spectra of graphene obtained by scanning along the line indicated in the three images (**c**) that contains the position of strongest enhancement. The laser wavelength of 633 nm is in-resonance with the localized surface plasmon absorption of the gold nanoparticle. The top spectrum has been taken on a pristine graphene sample. The positions of Raman modes D, G, and 2D of pristine graphene are indicated by dashed vertical lines. All spectra are normalized to the intensity of the 2D mode, the corresponding normalization factors are given in the figure. The dashed vertical lines indicate the frequencies of the unperturbed Raman modes, i.e., not affected by the presence of the nanoparticle. **b** Scanning electron microscopy images of typical silica-shelled gold nanoparticle and pristine gold nanoparticle used in this study. Each scale bar corresponds to a length of 500 nm. The gold particles appear rather bright, while the silica shell in case of the lower image appears as a halo surrounding the brighter inner sphere associated with the gold nanoparticle. **c** Intensity maps of the three Raman modes around an individual gold nanoparticle

involve defects. Note that this restriction does not imply a loss of information as both, the D mode and the 2D mode involve the excitation of optical phonons near the K and the K' points.

Hot-electron injection and plasmon-phonon coupling. Figure 2a and b depict the spatial maps of the Raman shifts of the G mode and the 2D mode corresponding to the intensity maps shown in Fig. 1. Both, the G mode representative for wave vectors $|\mathbf{q}| \approx 0$ close to the Γ -point and the 2D mode that is representative for phonons of larger $|\mathbf{q}|$ close to the K and the K' -points exhibit a distinct dependence of the mode frequency on spatial position,

which correlates systematically with the particle position. Intriguingly, the modes do not shift in the same manner, which is even better visible in the comparison of the corresponding Raman shift profiles (Fig. 2c). The 2D mode undergoes a red-shift when approaching the nanoparticle, whereas the G mode exhibits a blue-shift. This behavior can consistently be explained by a quantum-mechanical level anti-crossing between the phonon modes and free-carrier excitations. The phonon-like mode shifts upwards in frequency at the Γ -point and downwards in frequency close to the K and K' points of the 1st Brillouin zone. The blue-shift of the G mode originates from a coupling of the optical

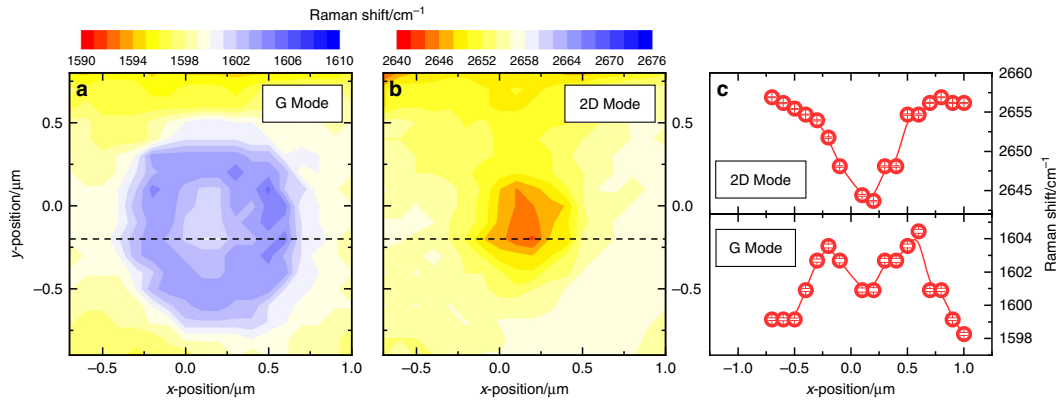


Fig. 2 Mode frequency in the vicinity of a gold nanoparticle. **a** and **b** maps of the Raman shifts of the G and 2D Raman modes close to a spherical gold nanoparticle, respectively. The laser wavelength of 633 nm is in-resonance with the localized surface-plasmon absorption of the gold nanoparticle. The maps correspond to the intensity maps shown previously. The G mode exhibits a blue-shift, whereas the 2D mode exhibits a red-shift when approaching the gold nanoparticle position. **c** The profiles of the position-dependent Raman shift along the dashed lines of the two maps are depicted on the right. The size of the error bars corresponds to the standard error of the Lorentzian fit function applied to the corresponding Raman line. Note that the error bars are smaller than the symbol size

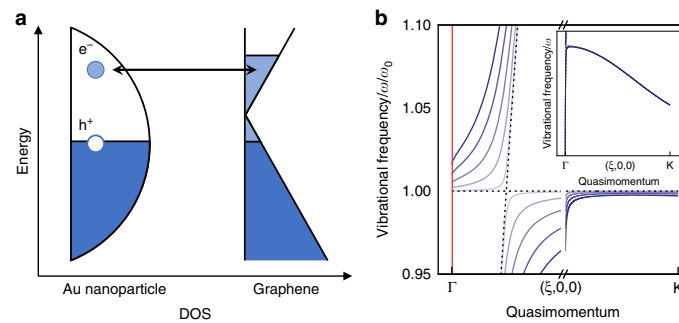


Fig. 3 Correlation between carrier concentration and hybridization strength. **a** Schematic illustration of hot-electron injection leading to the occupation of graphene's electronic states around the gold nanoparticle. The dark-shaded areas correspond to the electron distribution in equilibrium, while the area in lighter blue represents the additional electrons transferred after resonant illumination of the gold nanoparticle. **b** Qualitative behavior of the dispersions of the plasmon-phonon hybrid modes for various coupling strengths, i.e., different carrier concentrations, within the 1st Brillouin zone. The plasmon-phonon dispersions are normalized to the unperturbed phonon dispersion. A two-band anti-crossing model was assumed. The red line represents the photon dispersion relation, which indicates that the Raman G mode as a one-phonon Raman process is strongly affected by the level anti-crossing. The q -axis is divided into two regions where the linear scales differ by a factor of 75, i.e., the interval at low $|q|$ is magnified. The inset shows the same plasmon-phonon hybrid dispersions without normalization and on a linear scale on the entire q -axis between Γ and K . The dashed lines represent the uncoupled plasmon modes and phonon modes, respectively, while the blue solid lines represent the hybrid modes with increasing strength of coupling

phonon modes to light-induced free-carrier excitations, i.e., the surface-plasmon polariton (SPP) of graphene as predicted by Jablan et al.³⁰. The transfer of hot-electrons from the resonantly excited gold nanoparticle provides free carriers invoking this plasmon-phonon coupling (see Fig. 3). Graphene's SPP branch behaves photon-like near the Γ -point with an energy dispersion relation $\omega \propto \sqrt{|q|}$, that is, proportional to the square root of the wave vector's absolute value³⁹. The level anti-crossing between this free-carrier excitation and the optical phonons leads to the formation of two hybrid plasmon-phonon modes repelling each other at the intersection of the non-interacting SPP and phonon dispersions in reciprocal space. The strength of the level-repulsion scales with the free-carrier density. The upper branch possesses a phonon-like character at small wave vectors q , which

transforms into a SPP-like character with increasing q . The lower branch shows the opposite behavior, in other words, it is phonon-like close to the edges of the Brillouin zone at the K or the K' points. In the following, we will refer to the coupling between graphene's SPP and its optical phonons simply as plasmon-phonon coupling. The qualitative behavior of the plasmon-phonon coupling for different carrier densities is shown in Fig. 3a. The point of intersection occurs at small wave vectors q , i.e., close to the Γ -point, as the pristine SPP dispersion relation is quite steep. Thus, the coupling mainly affects the G mode at the Γ -point. In contrast, the dispersion close to the K and the K' points remains almost unaffected, which means, the effect of coupling on the frequency of the 2D mode is also weak. The relative frequency shift of the G mode close to the nanoparticle is,

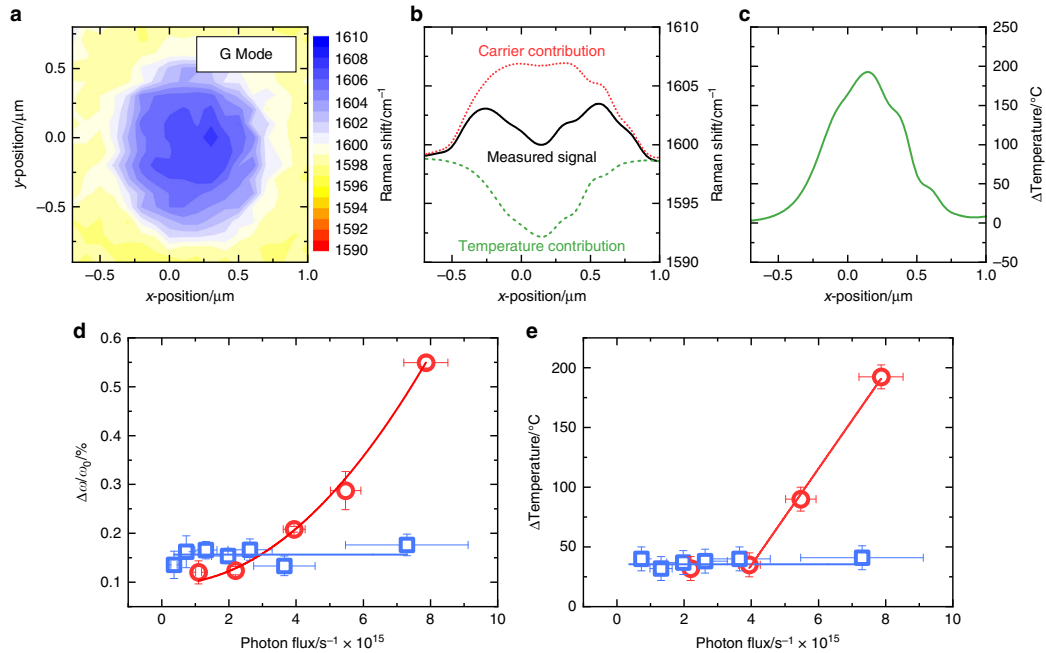


Fig. 4 Separating contributions due to heating and plasmon-phonon coupling and dependence on photon flux. **a** Map of the Raman shift of the G mode corrected for the temperature-induced red-shift. **b** Raman shift profile along the line through the center position of the nanoparticle divided into its temperature and plasmon-phonon-coupling distributions. **c** Temperature profile along the line deduced from the red-shift of the 2D mode. **d** Plasmon-phonon coupling induced blue-shift as a function of photon density of the 633 nm excitation laser for a pristine gold nanoparticle (red circles) and a silica-shelled gold nanoparticle (blue squares), respectively. **e** Local heating effect deduced from the red-shift of the 2D mode as a function of photon density of the 633 nm excitation laser for a pristine gold nanoparticle (red circles) and a silica-shelled gold nanoparticle (blue squares), respectively. The error bars along the abscissa shown in **d** and **e** correspond to an assumed uncertainty of the incident photon flux of 5% and those along the ordinate to the standard error of the two-dimensional Gaussian fit function used to model the maps of both, the temperature and plasmon-phonon coupling induced blue-shift of the G mode

therefore, strongly dependent on the change of the free-carrier concentration due to hot-electron injection.

Model calculations of the hybrid plasmon-phonon modes based on a simple level-repulsion model employing different coupling strengths, i.e., different hot-carrier densities, help to interpret the experimental results (see Fig. 3b). The modeling indicates that the G mode close to Γ is strongly affected by the level-repulsion, while the main contribution to the red-shift of the 2D mode is not related to plasmon-phonon coupling, but should rather be of a different origin. This assumption is supported by the findings of Das et al.⁴⁰, who showed that n-type doping has barely an influence on the frequency of the 2D mode as long as heavy doping is avoided.

Separating heating and plasmon-phonon coupling contributions. Raman modes of graphene show a red-shift with increasing temperature⁴¹. Thermalization of the LSPs of the gold nanoparticle after resonant excitation leads to a local heating of the nanoparticle itself and of the surrounding graphene. The high thermal conductivity of single-layer graphene of about $5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ leads to an efficient dissipation of the heat in the graphene layer itself⁵. Thus, the spatial area where the Raman shifts are affected by additional heating is confined to the thermal contact between gold nanoparticle and graphene where the temperature gradient occurs. Nevertheless, the local temperature change affects the entire phonon dispersion relation across the whole Brillouin zone.

As the 2D mode is hardly affected by plasmon-phonon coupling, the local red-shift of the 2D mode may be entirely attributed to this local heating. In contrast, the mode position of the G mode is governed by the interplay of two effects: thermal effects leading to a red-shift and plasmon-phonon coupling leading to a blue-shift. Their interplay causes the crater-like appearance of the Raman shift profile of the G mode in the vicinity of the gold nanoparticle. The knowledge of the temperature-dependent Raman shifts of graphene's Raman modes in the range between 20 and 500 °C allows us to separate the temperature-induced red-shift from the blue-shift due to the hot-electron injection. The rates of the temperature shifts of the G and 2D mode determined by us are $-0.035 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ and $-0.07 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$, respectively, in accordance with values found in literature⁴¹.

The temperature-induced red-shift of the G mode can be deduced using the two rates determined experimentally assuming that the red-shift of the 2D mode is entirely temperature-induced. Thus, the spatial map of the Raman shift of the G mode shown in Fig. 2a may be corrected for temperature effects accordingly. One obtains a distribution corresponding to a single peak centered at the position of the gold nanoparticle as shown in Fig. 4a. The position-dependent Raman shift of the G mode along a line through the center of the gold nanoparticle can, thus, be divided into a temperature-induced part and a plasmon-phonon coupling induced part. Both are plotted in Fig. 4b together with the original M-shaped profile. The plasmon-phonon coupling induced

contribution of the profile becomes a broad single peak after correction. This is expected for free carriers localized at the interface between the nanoparticle and graphene. The temperature variation appears somewhat narrower due to the local heating; the extracted temperature profile is shown in Fig. 4c. It should be noted that the temperature profile is not a steady state temperature distribution occurring with the laser located at a fixed position. As the laser is scanned along the line, the temperature value at each position of the profile corresponds to an average temperature arising in the steady-state situation when the laser is focused onto this particular position. The same holds for the profile of the plasmon-phonon coupling induced contribution, i.e. it does not reflect a steady-state spatial carrier profile.

The local heating shown in Fig. 4c reveals a temperature rise by almost 200 °C at the position of the gold nanoparticle. This surprisingly large effect may be due to either direct heating of the graphene by strong light absorption enhanced by the antenna action of the gold nanoparticle or due to heat and hot-electrons generated by the light absorption within the gold nanoparticle and then transferred to the graphene layer. Studying the local heating in the vicinity of a nanoparticle as a function of photon flux of the excitation laser using the red-shift of the 2D mode as temperature probe yields further insight, when performing this experiment for a pristine gold nanoparticle and a silica-shelled gold nanoparticle. In case of the former, in particular, the hot-electron transfer to the graphene is possible, in case of the latter, it is hindered or even impeded by the electronic barrier imposed by the silica shell of the nanoparticle. The same somewhat holds for the heat transfer from the gold nanoparticle to graphene. The results of the flux dependent analysis (Fig. 4d, e) reveal clear differences for the pristine gold nanoparticle and the gold nanoparticle with silica shell. The plasmon-phonon coupling induced blue-shift of the G mode and the deduced local heating increase dramatically with increasing photon flux in case of the pristine gold nanoparticle whereas they are almost independent of photon flux in case of the silica-shelled nanoparticle.

In order to rule out, differences in terms of the antenna action, we performed finite-element simulations of the electric-field enhancement close to the surface of the two types of nanoparticles using the *RF* module of *Comsol*. The electric-field enhancement close to the particles' surfaces to first-order approximates their expected LSP response. The resulting resonance curves are depicted in Fig. 5a. Both curves exhibit similar behavior with an almost equal resonance frequency. As the LSP absorption of the two nanoparticles is very similar (see Fig. 5a), the heat deposited by LSP absorption of the nanoparticle inside the nanoparticle should be comparable. Thus, the strong local heating in case of the pristine gold nanoparticle is related to heat and hot-electron-transfer from the particle to the graphene layer and not to direct heating of the graphene layer enhanced by the antenna action of the gold nanoparticle. The transfer process can be considered a stationary state under continuous-wave laser-excitation, which increases the electron concentration in the graphene around the gold nanoparticle. Furthermore, the excess energy of these hot-electrons is transferred to the graphene lattice and contributes to the significant local heating. Both effects are impeded in case of the silica-shelled nanoparticle.

Comparison of in- and off-resonance measurements. A third contribution to the Raman shift may be due to strain. The influence of strain on the phonon modes may be accounted for similar to that of temperature, that is, by taking into account the known shift rates of the Raman mode frequencies with strain⁴². The G mode as well as the 2D mode exhibit a red-shift under tensile

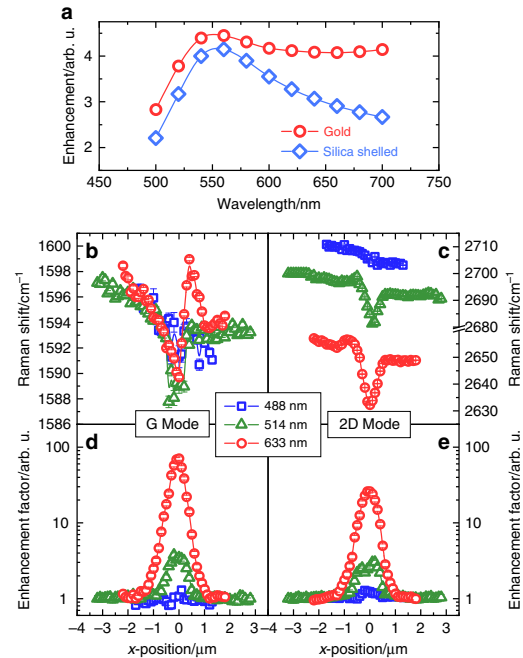


Fig. 5 Wavelength dependence of the effects observed. **a** *Comsol* calculations of the electric-field enhancement at the gold surface for pristine gold and silica-shelled gold nanoparticles with lateral dimensions corresponding to the manufacturers' specifications. Linear spatial profiles of the Raman shift (**b, c**) and the enhancement factor (**d, e**) of the Raman G and 2D modes for three different excitation wavelengths, i.e., 633 nm (red circles), 514 nm (green triangles) both in-resonance with the localized surface-plasmon absorption of the gold nanoparticle, and 488 nm (blue squares) off-resonance. In case of the Raman shift profiles (**b, c**) the error bars correspond to the standard error of the Lorentzian fit used to model the spectra. In case of the Enhancement factor profiles (**d, e**) the error bars correspond to the maximal error composed of the intensity deviation of the unenhanced areas and the standard error of the Lorentzian fit used

uniaxial strain. The G mode even splits into a G^+ and a G^- mode for uniaxial strains larger than 0.5%. However, at lower strains, the rates of the strain-induced shifts of G and 2D mode are $-21.2 \text{ cm}^{-1}/\%$ and $-64 \text{ cm}^{-1}/\%$, respectively. These rates are to a first approximation independent of the excitation laser wavelength. A complication arises as the Raman shift of the 2D mode, in contrast to that of the G mode, is strongly dependent on the wavelength of the exciting laser due to the peculiarities of the underlying double-resonance process⁴³. Nevertheless, varying the excitation photon energy allows one to distinguish between strain and temperature effects. Heating should only be observed for red and green excitation at 633 and 514 nm, respectively, but not for excitation in the blue, i.e., at 488 nm wavelength according to the LSP response of the gold nanoparticle in Fig. 5a.

Raman mappings of another gold nanoparticle on graphene obtained at different excitation energies and comparable laser powers corroborate these interpretations. Figure 5 shows the spatial profiles obtained for the Raman shift (a, b) and the enhancement factors (c, d) of the graphene G and 2D modes. All profiles are recorded along the same line passing through the center position of this particular gold nanoparticle. The

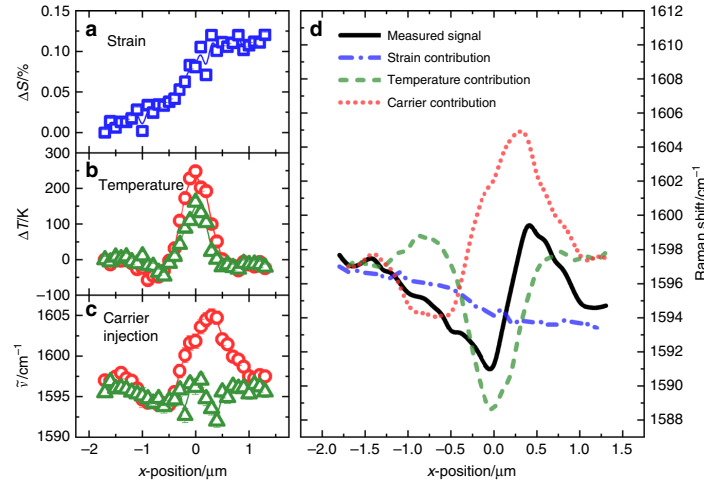


Fig. 6 Separation of the contributions due to strain, temperature, and carrier injection. **a** Calculated relative strain profile based on the Raman shift profile of the 2D mode measured with off-resonance excitation of 488 nm, where the data point at $x = -1.7 \mu\text{m}$ defines zero as a reference. The error bars correspond to the standard deviation of the Lorentzian fit function used to model the Raman modes. **b** Calculated relative temperature profiles based on the strain-corrected Raman shift profiles of the 2D mode measured with an excitation wavelength of 514 nm and 633 nm, again the data point at $x = -1.7 \mu\text{m}$ defines zero as a reference. **c** Raman shift profiles of the G mode corrected for strain and temperature contributions, which, thus, is exclusively caused by the injected hot-electrons. The error bars shown in **b** and **c** correspond to the maximal error obtained by means of error propagation, respectively. **d** Comparison of magnitudes of the three contributions due to strain, temperature, and hot-carriers to the Raman shift profile of the G mode at 633 nm excitation

enhancement effects are strongest for the excitation wavelength of 633 nm, already considerably weaker for 514 nm, and almost vanishing for 488 nm excitation. This observation is in agreement with the calculations of the LSP-induced field enhancement shown in Fig. 5a.

Finally, the true plasmon–phonon coupling induced effects are isolated after the effects of strain and temperature in graphene due to the nanoparticle’s presence have been identified. Clearly, the Raman shift profiles obtained (Fig. 5b, c) somewhat deviate from those shown in Fig. 1 for the first gold nanoparticle studied as the absolute influence on the Raman shift due to plasmon–phonon coupling, strain, and temperature will vary from sample to sample. In this particular case, the linearly decreasing background of the Raman shift profiles is solely due to a strain gradient within the graphene layer since the profile of the 2D mode measured with an excitation wavelength of 488 nm (see Fig. 5c) does not show specific features related to the gold nanoparticle. The LSP absorption of the gold nanoparticle at 488 nm is off-resonance and, hence, small. Local heating and hot-carrier effects are negligible and the Raman shift profiles of G and 2D mode at 488 nm solely reflect the variation of strain in the graphene. As the effect of strain on the G mode frequency is independent of excitation laser wavelength, the strain contribution can be quantified by analysis of the G mode Raman shift profile by using the coefficients for tensely strained graphene from the literature⁴² and be eliminated from the corresponding profiles obtained at 633 and 514 nm. The spatial variation of strain is quantified in Fig. 6a. The resulting Raman shift profiles corrected for strain may then be used to derive the spatial temperature profiles for 633 and 514 nm excitation shown in Fig. 6b. This is done assuming that the frequency of the 2D mode is basically unaffected by plasmon–phonon coupling. These profiles, in turn, permit a temperature correction of the Raman shift profiles of the G mode. Thus, the solely plasmon–phonon

coupling induced contribution of the Raman shift profiles of the G mode at the two excitation wavelengths can be derived and is depicted in Fig. 6c. The strain and temperature corrected profiles of the Raman shift of the G mode reveal that a significant plasmon–phonon coupling induced contribution due to hot-electron injection from the gold nanoparticle to the graphene, is only present in case of 633 nm excitation, in other words, in case of in-resonance excitation. Figure 6d visualizes all three absolute contributions to the full Raman shift profile of the G mode for 633 nm. The curves displayed emphasize that the frequency shift of the Raman G mode due to the change in free-carrier concentration is on the same scale as the temperature-induced red-shift for resonant LSP excitation of the gold nanoparticle. The local heating effects are comparable to those of the other pristine gold nanoparticle at 633 nm wavelength excitation.

Verification of the analysis method presented. In order to further validate our findings and the analysis procedure, in particular, we applied the method introduced by Lee et al. for analyzing the Raman signals of graphene. The presentation of the data in a ω_{2D} versus ω_G plot where ω_{2D} and ω_G denote the peak positions of the G and 2D Raman signals allows one to distinguish regions of the sample affected either by strain or additional charge doping³⁰. The method was exemplarily applied to the Raman data depicted in Fig. 2 because for that particular mapping the regions affected by strain, charge transfer, and temperature are well separated. The corresponding ω_{2D} vs. ω_G plot is shown in Fig. 7a. Below, we depict the corresponding map of the G mode position (Fig. 7b) and maps of three groups of data points denoting regions of the sample, which exhibit different dominant effects. Group I (see Fig. 7c) corresponds to positions on the graphene, which are not affected by the Au nanoparticle, the differences in the corresponding spectra arise mainly due to local strain effects. The data points in Fig. 7a corresponding to group I

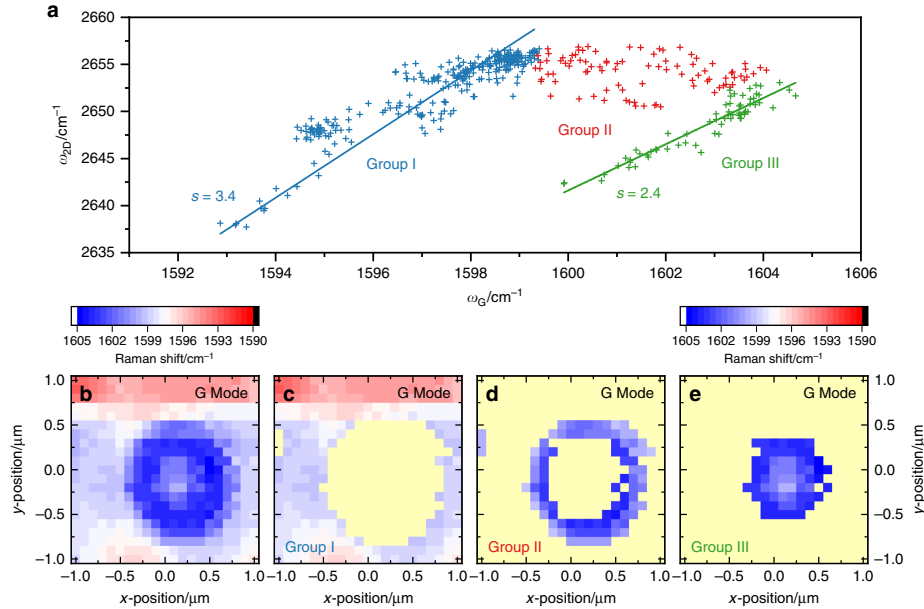


Fig. 7 Verification of the analysis method presented by plotting the data in a ω_{2D} vs. ω_G plot. **a** Separation of spatial regions dominated by strain (**c**), hot-carrier transfer (**d**), and temperature effects (**e**) in the G and 2D mappings as described in the text and shown in **b** according to the analysis method introduced by Lee et al.⁴⁴. The slopes of the blue and green line are indicative for dominant mechanical strain and to dominating temperature effects, respectively. **b** Spatial mapping of the Raman G mode frequency. **c** Spatial mapping of the Raman G mode frequency including only the data points of (**a**), that are related to mechanical strain, i.e., group I. **d** Spatial mapping of the Raman G mode frequency including only the data points of **a** that are related to hot-carrier transfer, i.e., group II. **e** Spatial mapping of the Raman G mode frequency including only the data points of **a**, that are related to a high and nearly constant carrier concentration with an additional temperature contribution, i.e., group III. Spatial areas those data points are not included in the definition of groups I, II, and III are plotted in yellow in **c**, **d**, and **e**, respectively

are shown in blue. They are well fitted by a straight line with a slope of $(\Delta\omega_{2D}/\Delta\omega_G)\varepsilon = 3.4$. This is in good agreement with the value found by Mohiuddin et al.⁴² when an average value for $\partial\omega_{G^+}/\partial\varepsilon$ and $\partial\omega_{G^-}/\partial\varepsilon$ is used. The sample positions assigned to group II form a circle around the nanoparticle in Fig. 7d. In this region, the graphene Raman spectra are modified by the hot-carrier injection according to the analysis in Fig. 4. The corresponding data points form a virtually horizontal line in Fig. 7a. The Raman spectra in the region of the sample below and close to the nanoparticle (Fig. 7e) are dominated by temperature changes in addition to hot-carrier injection. The corresponding data points shown in green form the line like arrangement on the right hand side of Fig. 7a. Here, a lesser slope of $(\Delta\omega_{2D}/\Delta\omega_G)\varepsilon = 2.4$ well describes the data. Thus, Raman mappings as proposed by us, indeed, yield valuable information about the interaction of an individual Au nanoparticle with the underlying graphene layer.

Discussion

In conclusion, spectroscopic spatial Raman mappings are a powerful noninvasive probe for studying the interactions of plasmonic nanoparticles with their environment under photon irradiation. The behavior of the Raman modes related to graphene phonons in the vicinity of single gold nanoparticles differ significantly depending on the excitation, i.e., whether it is in-resonance with their nanoparticle's LSPs (633 nm) or off-resonance (488 nm). In resonance, the G mode of the surrounding graphene exhibits a blue-shift whereas the 2D mode

shows a clear red-shift. The gold nanoparticle significantly enhances all Raman modes, the G mode, the D mode, and the 2D mode with the enhancement of the D mode being much larger than those of the G mode and the 2D mode. For off-resonance excitation, the presence of the gold nanoparticle has little impact on the phonons of the surrounding graphene, almost no enhancement and no shift of the Raman modes are observed, which can be correlated with the presence of the nanoparticle. The off-resonance behavior of the Raman profiles can be fully explained by strain effects. The in-resonance behavior can be accounted for by additionally assuming local thermal heating and a coupling between the graphene phonons at the Γ -point and collective excitations of hot-carriers transferred from the gold nanoparticle after LSP excitation. A careful comparison of the in-resonance and the off-resonance data allows us to separate the three contributions: plasmon-phonon coupling, heating, and strain effects. Control experiments on gold nanoparticles with silica shells prohibiting the hot-electron transfer to the graphene fully corroborate our explanation.

Systematic performance of such experiments employing different combinations of 2D materials and metal nanoparticles in conjunction with theory will allow us to obtain a fundamental understanding of the plasmonic interaction of metal nanoparticles with their environment. Thereby, insights are provided into physical processes at nanoscale contacts on graphene devices as well as references for future photonic devices based on the combination of plasmonic structures and 2D materials in general.

Methods

Sample preparation. The samples studied were prepared using commercially available graphene (*Graphenea Inc.*) grown by chemical vapor deposition (CVD) on copper foil. The graphene has been transferred onto a $1 \times 1 \text{ cm}^2$ quartz substrate with a thickness of 0.5 mm according to the recipe given by the vendor. Hall measurements yielded a weak p-type behavior of the graphene sheets on quartz.

The gold (*BBi Solutions OEM Ltd.*) and silica-shelled gold nanoparticles (*nanoComposix, Inc.*) are also commercially available. The gold nanoparticles have an average diameter of 250 nm, are suspended in aqueous solution containing 0.01 % choloauric acid (HAuCl_4), and are citrate stabilized. The silica-shelled gold nanoparticles have an average core diameter of 100 nm while the silica shell has thickness of 20 nm. These particles are suspended in ethanol. Both suspensions have been highly diluted to a concentration of approx. 5×10^5 ppm and have been deposited onto the particular graphene-quartz substrate, yielding isolated gold resp. silica-shelled gold nanoparticles after drying.

Experimental details. The Raman mappings were performed in back scattering geometry with a set-up consisting of a *Leica* top-illuminating bright-field microscope with a *Leica* $50 \times /0.75 \text{ NA}$ objective and a *Renishaw InVia* spectrometer equipped with a charge-coupled device camera providing a spectral resolution of 1.5 cm^{-1} . The maximum applied laser powers did not exceed 5 mW in all experiments. The lateral resolution is limited to a step size of 100 nm. In all maps, x indicates the fast and y the slow scanning direction, while a unidirectional scan mode was applied. A temperature controllable stage by *Linkam Scientific Instruments* in combination with an *Olympus* $50 \times /0.45 \text{ NA}$ objective has been used for the temperature-dependent Raman measurements. The Hall measurements have been performed at 280 K using an Oxford superconducting magnet system providing magnetic fields between -10 and 10 T .

Data evaluation. The Raman spectra collected are corrected for background signals. A function composed of four Lorentzians each multiplied by a factor are used to fit the background-corrected spectra. Three of the four Lorentzians are used to model the three investigated Raman modes, while the fourth accounts for a weak signal between 2400 and 2500 cm^{-1} that is often referred to as the G' mode (see Fig. 1a)⁴³. Thus, an impact of the G' signal on the analysis of the 2D mode is prevented. A two-dimensional Gaussian function is used to model the corresponding Raman shift maps in order to perform the quantitative analysis of the relative G mode shifting in dependence on the incident photon flux.

Data availability

The data that support the findings of this study are available from the authors on reasonable request.

Received: 20 August 2018 Accepted: 17 January 2019

Published online: 20 February 2019

References

- Novoselov, K. S. et al. Electric field in atomically thin carbon films. *Science* **306**, 666–669 (2004).
- Chen, J. H., Jang, C., Xiao, S., Ishigami, M. & Fuhrer, M. S. Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO_2 . *Nat. Nanotechnol.* **3**, 206–209 (2008).
- Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W. & Hone, J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science* **321**, 385–388 (2008).
- Castro Neto, A. H., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S. & Geim, A. K. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109–162 (2009).
- Balandin, A. A. et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Lett.* **8**, 902–907 (2008).
- Politano, A. & Chiarello, G. Probing the Young's modulus and Poisson's ratio in graphene/metal interfaces and graphite: a comparative study. *Nano Res.* **8**, 1847–1856 (2015).
- Bonaccorso, F., Sun, Z., Hasan, T. & Ferrari, A. C. Graphene photonics and optoelectronics. *Nat. Photonics* **4**, 611–622 (2010).
- Shahil, K. M. F. & Balandin, A. A. Thermal properties of graphene and multilayer graphene: Applications in thermal interface materials. *Solid State Commun.* **152**, 1331–1340 (2012).
- Liu, Y., Dong, X. & Chen, P. Biological and chemical sensors based on graphene materials. *Chem. Soc. Rev.* **41**, 2283–2307 (2012).
- Liu, M., Zhang, R. & Chen, W. Graphene-supported nanoelectrocatalysts for fuel cells: Synthesis, properties, and applications. *Chem. Rev.* **114**, 5117–5160 (2014).
- Gugliuzza, A., Politano, A. & Dioli, E. The advent of graphene and other two-dimensional materials in membrane science and technology. *Curr. Opin. Chem. Eng.* **16**, 78–85 (2017).
- Bao, Q. & Loh, K. P. Graphene photonics, plasmonics, and broadband optoelectronic devices. *ACS Nano* **6**, 3677–3694 (2012).
- Nair, R. R. et al. Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science* **320**, 1308 (2008).
- Kreibig, U. & Vollmer, M. *Optical Properties of Metal Clusters*. (Springer, Berlin Heidelberg, 1995).
- Raether, H. *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*. (Springer, Berlin Heidelberg, 1988).
- Willems, K. A. & Van Duyne, R. P. Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **58**, 267–297 (2007).
- Landau, L. D. On the vibrations of the electronic plasma. *J. Phys.* **10**, 25–34 (1946).
- Lee, J., Mubeen, S., Ji, X., Stucky, G. D. & Moskovits, M. Plasmonic photoanodes for solar water splitting with visible light. *Nano Lett.* **12**, 5014–5019 (2012).
- Mukherjee, S. et al. Hot electrons do the impossible: Plasmon-induced dissociation of H_2 on Au. *Nano Lett.* **13**, 240–247 (2013).
- Politano, A. et al. Photothermal membrane distillation for seawater desalination. *Adv. Mater.* **29**, 1603504 (2017).
- Politano, A. et al. When plasmonics meets membrane technology. *J. Phys. Condens. Matter* **28**, 363003 (2016).
- Fang, Z. et al. Graphene-antenna sandwich photodetector. *Nano Lett.* **12**, 3808–3813 (2012).
- Fang, Z. et al. Plasmon-induced doping of graphene. *ACS Nano* **6**, 10222–10228 (2012).
- Amendola, V., Pilot, R., Frascioni, M., Maragò, O. M. & Iati, M. A. Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: a review. *J. Phys. Condens. Matter* **29**, 203002 (2017).
- Eustis, S. & El-Sayed, M. A. Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes. *Chem. Soc. Rev.* **35**, 209–217 (2006).
- Jain, P. K. & El-Sayed, M. A. Plasmonic coupling in noble metal nanostructures. *Chem. Phys. Lett.* **487**, 153–164 (2010).
- Michaelson, H. B. The work function of the elements and its periodicity. *J. Appl. Phys.* **48**, 4729–4733 (1977).
- Giovannetti, G. et al. Doping graphene with metal contacts. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 026803 (2008).
- Manjavacas, A., Liu, J. G., Kulkarni, V. & Nordlander, P. Plasmon-induced hot carriers in metallic nanoparticles. *ACS Nano* **8**, 7630–7638 (2014).
- Jablan, M., Soljačić, M. & Buljan, H. Unconventional plasmon-phonon coupling in graphene. *Phys. Rev. B* **83**, 161409 (2011).
- Lazzeri, M. & Mauri, F. Nonadiabatic Kohn anomaly in a doped graphene monolayer. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 266407 (2006).
- Tse, W. K., Hu, B. Y. K. & Das Sarma, S. Chirality-induced dynamic kohn anomalies in graphene. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 066401 (2008).
- Yan, J., Zhang, Y., Kim, P. & Pinczuk, A. Electric field effect tuning of electron-phonon coupling in graphene. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 166802 (2007).
- Politano, A., Formoso, V. & Chiarello, G. Evidence of composite plasmon-phonon modes in the electronic response of epitaxial graphene. *J. Phys. Condens. Matter* **25**, 345303 (2013).
- Politano, A., De Juan, F., Chiarello, G. & Fertig, H. A. Emergence of an out-of-plane optical phonon (ZO) kohn anomaly in quasifreestanding epitaxial graphene. *Phys. Rev. Lett.* **115**, 075504 (2015).
- Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G. & Jorio, A. *Group Theory Application to the Physics of Condensed Matter*. (Springer, Berlin Heidelberg, 2008).
- Pimenta, M. A. et al. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 1276–1290 (2007).
- Ferrari, A. C. & Basko, D. M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nat. Nanotechnol.* **8**, 235–246 (2013).
- Hwang, E. H. & Das Sarma, S. Dielectric function, screening, and plasmons in two-dimensional graphene. *Phys. Rev. B* **75**, 205418 (2007).
- Das, A. et al. Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor. *Nat. Nanotechnol.* **3**, 210–215 (2008).
- Calizo, I. et al. Raman nanometrology of graphene: Temperature and substrate effects. *Solid State Commun.* **149**, 1132–1135 (2009).
- Mohiuddin, T. M. G. et al. Uniaxial strain in graphene by Raman spectroscopy: G peak splitting, Grüneisen parameters, and sample orientation. *Phys. Rev. B* **79**, 1–8 (2009).
- Malard, L. M., Pimenta, M. A., Dresselhaus, G. & Dresselhaus, M. S. Raman spectroscopy in graphene. *Phys. Rep.* **473**, 51–87 (2009).
- Lee, J. E., Ahn, G., Shim, J., Lee, Y. S. & Ryu, S. Optical separation of mechanical strain from charge doping in graphene. *Nat. Commun.* **3**, 1024–1028 (2012).

Acknowledgements

Funded by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, German Research Foundation) - Projektnummer 23848855 - SFB 1083; S.C. acknowledges financial support by the Heisenberg programme (CH660/2).

Author contributions

M.W. performed the experiments. M.W., S.C., and P.J.K. discussed the data, co-wrote the manuscript and have given approval to the final version of the manuscript.

Additional information

Competing interests: The authors declare no competing interests.

Reprints and permission information is available online at <http://npg.nature.com/reprintsandpermissions/>

Publisher's note: Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Open Access This article is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License, which permits use, sharing, adaptation, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons license, and indicate if changes were made. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons license, unless indicated otherwise in a credit line to the material. If material is not included in the article's Creative Commons license and your intended use is not permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use, you will need to obtain permission directly from the copyright holder. To view a copy of this license, visit <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

© The Author(s) 2019

3.2. Veröffentlichung II: *Patterning 2D materials for devices by mild lithography*

Wie bereits im Vorwort zur ersten Veröffentlichung angesprochen, stellte die reproduzierbare Herstellung von Goldnanopartikel-Graphen-Hybridstrukturen eine Herausforderung dar. Zur gezielten und großflächigen Anordnung von Nanopartikeln verwendet man häufig Lackmasken mit Partikelfallen, die mittels konventioneller lithographischer Verfahren strukturiert werden. Die zur Belichtung des Lacks verwendeten Photonen oder Elektronen haben mitunter ausreichend Energie, um strukturelle Defekte in das darunter liegende Graphen zu induzieren. Eine potentielle Lösung zu dieser Problemstellung stellt die in dieser Veröffentlichung vorgestellte Methodik des Maskentransfers dar. Dieser erlaubt es, die Belichtung und Strukturierung der Lackmaske räumlich vom Verwendungsort, bspw. einer empfindlichen Graphenschicht, zu trennen. Ungeachtet dessen, dass der vorgestellte Prozess ebenso anderweitig angewendet werden kann, liegt der Fokus der Veröffentlichung dabei auf dem im Rahmen dieser Arbeit entscheidenden Anwendung der systematischen Anordnung von Nanopartikeln auf Graphen. Dabei wird die Verwendung von Masken aus Polymethylmethacrylat (PMMA) betrachtet, die mittels Elektronenstrahlolithographie (engl. *electron beam lithography* (EBL)) strukturiert werden.

Der in der Veröffentlichung vorgestellte Prozess basiert auf dem Nasstransfer belichteter Lackmasken. Im Gegensatz zur konventionellen Lithographie wird zwischen einem Silizium-Wafer als Opfersubstrat und der zu strukturierenden Lackschicht eine zusätzliche Schicht aus wasserlöslichem Polyvinylalkohol (PVA) auftragen. Nach der Strukturierung kann der Wafer auf eine Wasseroberfläche gelegt werden, auf der er dank der Oberflächenspannung des Wassers treibt. Es bildet sich ein Meniskus an den Rändern der Probe, wodurch die PVA-Schicht benetzt wird und sich nach und nach auflöst. Schließlich löst sich der Wafer ab, wohingegen die Lackschicht weiterhin auf dem Wasser treibt und auf die Graphenschicht transferiert werden kann. Nachdem die Probe getrocknet ist, kann die belichtete Lackschicht analog zum konventionellen Prozess entwickelt und verwendet werden. Ein Vergleich zwischen konventionell strukturierten PMMA-Schichten und jenen, die mittels des vorgestellten Prozesses transferiert wurden, zeigt, dass keine relevanten qualitativen Unterschiede auftreten und die Dimension der Struktur erhalten bleibt.

Neben dem Transferprozess selbst, wird in der Veröffentlichung ebenso die potentielle Induktion von Defekten in Graphen im Rahmen konventioneller EBL untersucht. Zur Herstellung der Proben wurde CVD-Graphen auf oxidierte Si-Wafer mit einer Oxiddicke von 275 nm transferiert und Schicht PMMA von etwa 300 nm Dicke aufgeschleudert. Anschließend wurden Bereiche der Probe systematisch mit zunehmenden Elektronendosen belichtet. Die Beschleu-

nigungsspannung und der Elektronenstrom entsprachen mit 15 kV bzw. 200 pA typischen EBL Parametern. Die Elektronendosis wurde zwischen $180 \mu\text{Ccm}^{-2}$ und $650 \mu\text{Ccm}^{-2}$ variiert, wobei etwa $200 \mu\text{Ccm}^{-2}$ einer typischen EBL Dosis entspricht.

Zur Evaluation wurden Raman-Spektren, in den Bereichen unterschiedlicher Belichtung aufgenommen. Wie in Abschnitt 2.1.4 besprochen, kann das Verhältnis der Modenintensitäten der D- und G-Mode als Maß für die Defektdichte des Graphens dienen. Ausgehend davon, nimmt die Defektdichte im untersuchten Graphen linear mit der Elektronendosis zu und ist selbst im Falle der niedrigsten Dosis signifikant höher als im Falle der unbelichteten Referenzprobe. Zusätzlich scheinen höhere Elektronendosen zu einer Verspannung der Graphenschicht und einer Ladungsakkumulation zu führen. Zwar lässt sich die relative Intensität der D-Mode und damit die Defektdichte durch eine Temperaturbehandlung in einem Vakuumofen bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$ und 1×10^{-6} mbar für 30 min deutlich reduzieren, allerdings führt diese Behandlung einerseits aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten zwischen Graphen und Substrat zu einer Verspannung des Graphens (s. Abschnitt 2.1.4) und andererseits erreicht das Intensitätsverhältnis der G- und 2D-Raman-Mode nicht wieder seinen Ausgangszustand. Im konkreten Fall der systematischen Anordnung von Goldpartikeln, führt die Temperaturbehandlung zusätzlich zu einem Zusammensintern der Partikel, wodurch Lücken zwischen den Partikeln verschwinden. Wie in Abschnitt 2.2.2 beschrieben, sind es aber genau diese Lücken, die als Resonatorstrukturen zur immensen Verstärkung des E-Feldes führen können.

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben wurden von M. Weinhold hergestellt. Die Konzeption der Experimente wurde von P. J. Klar und mir ausgearbeitet. Die Ergebnisse wurden von P. J. Klar und M. Weinhold diskutiert und die in der Veröffentlichung vorgestellte Methodik entwickelt. Das Manuskript wurde von M. Weinhold erstellt und von P. J. Klar überarbeitet. Die Ergebnisse wurden unter einer *Creative-Common*-Lizenz zur freien Verfügung in *RSC Advances* veröffentlicht.

Cite this: *RSC Adv.*, 2021, **11**, 29887

Patterning 2D materials for devices by mild lithography

Marcel Weinhold  and Peter J. Klar *

2D materials have been intensively studied for almost two decades and are now exhibiting exceptional properties. Thus, devices that integrate 2D materials offer many novel functionalities that will contribute significantly to the transition into an era beyond 'Moore'. Lithographic methods are key technologies in the context of materials' integration into devices. However, to fully leverage the capabilities of these potential devices, it is vital to keep the integrity of the 2D materials intact and to minimize damage induced by device processing. This requirement is only partially met when employing conventional lithography methods, as they induce structural defects in the delicate materials. We demonstrate that exposing graphene to typical electron doses used in conventional electron beam lithography induces significant defect formation. The defect density is proportional to the electron dose and the structural integrity cannot be fully recovered by thermal annealing. We introduce a novel approach of mild lithography which combines traditional processing methods with a subsequent transfer step of the patterned mask onto the 2D material. We demonstrate that this separation of pattern definition and pattern application allows the lithographic process to be performed without exposing and potentially damaging the 2D material being processed. Finally, as an example relevant in terms of innovative device architectures, we present how the mild lithography approach can be used to achieve ordered arrangements of gold nanoparticles on 2D materials.

Received 28th June 2021
Accepted 27th August 2021

DOI: 10.1039/d1ra04982h

rsc.li/rsc-advances

Introduction

Today's device structures inherently become more complex as their functionalities steadily advance. The function of a device is a result of the interplay of its structure and its material constituents. Typically, the device performance is the better, the more ideal the realization of the device is. In particular, in the context of 'More than Moore', it is essential to find ways of incorporating novel materials, such as 2D materials, into the device structure in order to achieve more functionalities and to fully explore their potential. Lithographic techniques have become indispensable in this context.¹ The ability to transfer patterns into sacrificial layers on top of the actual sample or device is a key process step in almost every bottom-up or top-down structuring process. In both cases, the structured sacrificial layer ensures that material is either deposited or removed selectively. This rather simple concept is still used today not only to fabricate electronic devices, like transistors, or to contact samples by the deposition of conducting tracks, but also in more sophisticated ways as in the case of selective area growth of nanowires.² Common to all these techniques is that, in the structuring process of the sacrificial layer, either the chemical

bonds of the resist are broken, or polymerization is induced locally, depending on whether a positive or negative tone resist is used. This makes it possible to dissolve the treated (untreated) areas of the resist in a suitable developer solution. In photolithography (PL) UV light provides the required energy, whereas in electron beam lithography (EBL) a focused electron beam is used to expose the resist. However, achieving a continuous improvement of the spatial resolution in the structuring process is mandatory in order to meet the requirements of advancing miniaturization, for this purpose, it is essential to increase the energy of photons, *i.e.* decrease their wavelength, according to Abbe's diffraction limit. For example, in the case of extreme UV lithography (EUVL), photons with an energy of almost 100 eV (13.5 nm) are employed today.³ Electron energies for a typical EBL process are in the range of several keV. Regardless of the different nature of the interaction between photons and electrons with matter, even significantly lower energies of the corresponding particles would already be sufficient not only to expose the resist but also to alter or damage the sample itself. The danger of inducing damage in the structuring process is especially high for the so-called 2D materials,^{4–15} which are extremely delicate due to their ultimate surface-to-volume ratio and the resulting strong dependence of their physical properties on the surface defect density.^{16–20} To address this issue, we present a method that allows us to structure the resist mask without exposing the delicate sample to UV light or

Institute of Experimental Physics I and Center for Materials Research (ZfM), Justus Liebig University Giessen, Heinrich-Buff-Ring 16, DE-35392 Giessen, Germany. E-mail: peter.j.klar@physik.uni-giessen.de



an electron beam. Our method is based on a wet transfer of the patterned resist film with polyvinyl alcohol (PVA) as used similarly for transferring exfoliated 2D materials.^{21,22} Floating transfer in itself is not a new concept but is used in various applications based on different protocols, *e.g.* the transfer of photonic crystals^{23,24} and anodic aluminum oxide templates.²⁵ However, to our knowledge it has not been used to transfer preexposed resist masks to structure easily damageable 2D materials as demonstrated here. In this study, we restricted ourselves to EBL and polymethyl methacrylate (PMMA) as the resist. However, this approach is more widely applicable, *e.g.*, it may be employed in PL processes or in combination with other resists as long as they are not soluble in water. In individual cases, chemical reactions between the PVA and the resist need to be considered.

Experimental

Preparation of mild lithography masks

Fig. 1 shows the sequence of the individual process steps of our novel mild lithographic approach for patterning 2D materials

by a mask transfer process. In a first process step, the desired mask pattern is prepared on a sacrificial substrate, a silicon wafer. After cleaning the silicon wafer in acetone and isopropyl alcohol (IPA) and a subsequent dehydration bake at 180 °C on a hot plate for 5 minutes, a layer of PVA and another of PMMA are successively deposited. To deposit the PVA film a solution of 2% PVA (PVA powder purchased from *SigmaAldrich*) dissolved in water is dispensed on the wafer by spin coating at 3000 RPM for 30 s followed by heat treatment on a hot plate at 100 °C for 30 s. The PMMA employed is produced by *Microchem*. It has a molecular weight of 950k and the solution contains 4% in anisole. Spin coating at 1500 RPM for 90 s leads to a film thickness of approximately 300 nm. The subsequent pre-bake step is performed on a hot plate at 120 °C for 90 s. At this step, it is important to deviate from the pre-bake temperature of 180 °C specified by *Microchem* on the datasheet, since we found that the solubility of PVA in water decreases when heat-treated at higher temperatures. For example, it takes several hours instead of a few minutes to remove the PMMA mask after it has been heated to 150 °C instead of 120 °C, and it is not possible at all to remove it after heating to 180 °C.

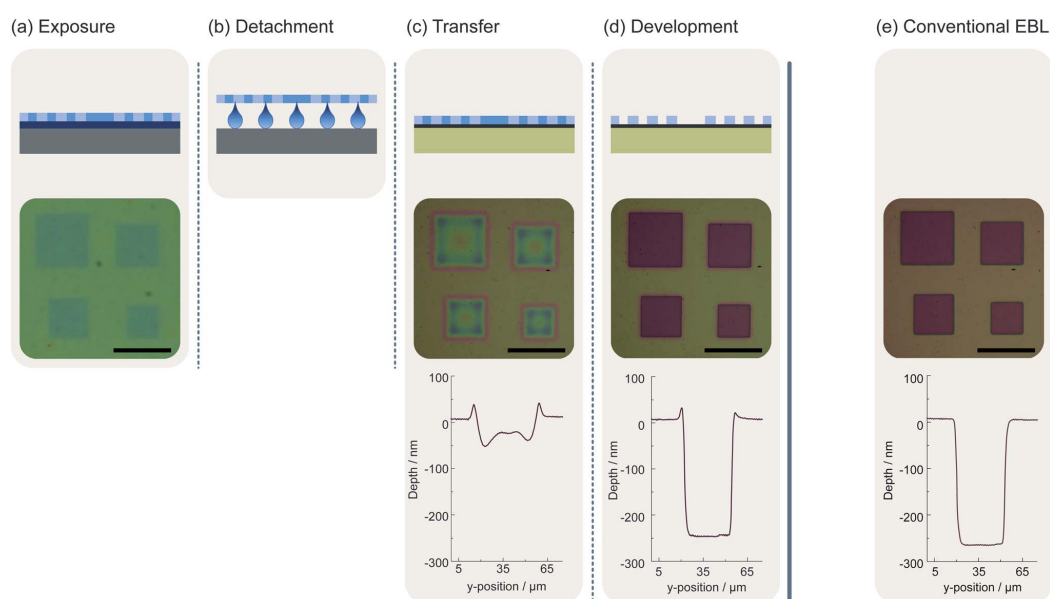


Fig. 1 Illustration and evaluation of the mild lithography approach including mask preparation and the mask transfer process in comparison with the conventional EBL process for mask preparation. (a) The Si/PVA/PMMA (grey/darker blue/lighter blue) after being partially exposed (mid blue) by an electron beam. The exposed areas are already visible in the light microscopic image showing a test pattern consisting of squares of different sizes. The largest square in the upper left of the pattern has an edge length of 40 μm . (b) The PVA is dissolved in water leading to a separation of the PMMA mask and the silicon substrate. The PMMA mask floats on the water surface. (c) The floating resist mask can be picked up with the actual sample. Here, the orange box represents a Si/SiO₂ substrate while the black layer corresponds to a two-dimensional material. The corresponding microscope image and profile show that the mask is already partially developed. The profile belongs to the upper left square with an edge length of 40 μm . (d) the exposed areas of the resist are dissolved during the development the remainder defines the pattern on the sample surface. The corresponding microscope image and the profile belonging again to the upper left square reveal that the exposed PMMA is dissolved completely. At the edge of the structure exist minor elevations. (e) The light microscopic image and the profile of the same pattern in PMMA resist obtained by conventional EBL on a reference silicon wafer. The scale bars correspond to a length of 50 μm , respectively.



The substrate prepared in this fashion can be used in a standard EBL process (Fig. 1(a)). Typical parameters for the EBL process are an exposure dose of $200 \mu\text{C cm}^{-2}$ at a beam current of 200 pA and an acceleration voltage of 15 keV.

Before the undeveloped PMMA mask can be transferred to the substrate with the layer of interest, *e.g.*, the 2D material, it needs to be detached (Fig. 1(b)). For this purpose, it is essential to break off the edges of the Si/PVA/PMMA stack. This ensures that the PVA layer at the edges of the sample is not covered by PMMA and thus water can interact with the PVA. This can of course be done prior to the lithography step. For the actual transfer process, one needs to place the sample flat on a water surface using a pair of tweezers. The Si/PVA/PMMA stack will float on the water surface due to the surface tension. A meniscus forms at the edges of the sample, which leads to wetting of the PVA and results in the dissolution of the PVA film.

The PMMA mask can now be transferred to the actual sample (Fig. 1(c)). After a couple of minutes, the PMMA mask is detached from the substrate and floats on the water where it can be picked up with the substrate or thin-film sample to be structured.

Prior to developing the transferred PMMA mask, the sample needs to dry for about 30 minutes until the visible water film between the substrate and the PMMA is evaporated. Afterwards, the sample is further dried on a hot plate for 30 minutes at 150°C to remove residual water. The mask can be developed afterwards and used as any other mask structured in a standard lithography process (Fig. 1(d)).

In addition to the schematic representations of the individual process steps, Fig. 1 also exemplarily shows microscope images and structural height profiles of a test structure. The test pattern comprises an arrangement of squares of different sizes. The largest square has an edge length of $40 \mu\text{m}$. We deliberately chose a relatively large test structure to demonstrate that the PMMA mask remains stable even when large contiguous sections are exposed. Directly after the exposure, the squares are already visible since the electron beam causes a change of the refractive index in the exposed areas (Fig. 1(a)). After transferring the mask onto a Si/SiO₂ wafer with an oxide thickness of 275 nm, both the microscope image and the height profile show that the mask is already partially developed. This is a special property of PMMA and would not necessarily occur with other resists (Fig. 1(c)). However, after the actual development of the structure (Fig. 1(d)), the microscope images and the height profiles show that the quality of the structures is not impaired by this behavior. They possess the same nominal size as a reference structure of the same pattern prepared by conventional EBL of PMMA on a Si/SiO₂ substrate (Fig. 1(e)). The height profile exhibits only a small pile-up at the edge of the structure prepared by mask transfer.

Validation methods

To further illustrate the usefulness of the mild lithography approach described above, we compare graphene layers onto which we have transferred a PMMA mask with corresponding graphene layers onto which we have directly written a pattern by

conventional EBL. The samples studied were prepared using commercially available single-layer graphene (Easy Transfer Graphene by *Graphenea Inc.*) grown by chemical vapor deposition (CVD) on copper foil providing a coverage of >95%. Accordingly, it is polycrystalline with a flake size of about $20 \mu\text{m}$ and possesses few overgrown regions with more than one layer observable in the light microscope due enhanced contrast. Corresponding Raman spectra of multilayer sites are characterized by a blue shift of the 2D mode and can thus be easily excluded from the analysis.²⁶ However, care was taken not to include any of these sites in the Raman mapping areas. The graphene has been transferred onto a wet oxidized silicon wafer (*Sievert Wafer*) with a nominal oxide thickness of 275 nm. The electron beam lithography processes are performed with a *JEOL JSM-7001F* scanning electron microscope equipped with a thermal field emission electron source and a *XENOS Semiconductor Technologies XeDraw 2* lithography stage. The acceleration voltage and the beam current are set to 15 keV and 200 pA, respectively. We varied the exposure dose systematically on two samples from different manufacturer batches and two separate sites of the samples were exposed for each dose to account for any inhomogeneities and batch to batch variation. To evaluate the impact of the e-beam exposure on the graphene, we recorded a Raman mapping consisting of 36 spectra for each site for averaging. These mappings are performed in back-scattering geometry with a setup consisting of a *Leica* top-illuminating bright-field microscope with a *Leica 50x/0.75 NA* objective and a *Renishaw InVia* spectrometer equipped with a charge-coupled device camera providing a spectral resolution of 1.5 cm^{-1} . We use a frequency-doubled Nd:YAG laser emitting light with a wavelength of 532 nm. The applied laser power is 0.5 mW in all experiments.

Results and discussion

How lithographic procedures may damage graphene

Fig. 2(a) shows the accumulated Raman spectra of the areas on graphene exposed to different e-beam doses. The spectra are stacked according to exposure dose which increases from bottom to top. The lowest spectrum belongs to a graphene sample onto which we transferred the mask and thus belongs to a dose of $0 \mu\text{C cm}^{-2}$. For the spectra above, the dose increases successively from 180 to $650 \mu\text{C cm}^{-2}$. Note a typical dose for structuring PMMA by EBL is $220 \mu\text{C cm}^{-2}$. The Raman spectra reveal the modes typical of graphene. The so-called G mode belongs to the zone center phonon and has E_{2g} symmetry. The 2D mode results from a resonant two-phonon process involving the excitation of two phonons with A₁-symmetry near two K/K' points with opposite wave vectors. In the Raman process leading to the D mode, a phonon with A_{1g} symmetry is excited near a K/K' point. However, to satisfy the conservation of momentum, the excited electron undergoes an additional elastic scattering with a defect. This makes the D mode only observable in defected graphene. Therefore, the relative intensity of the D mode provides a measure for the defect density of the graphene sample under observation.²⁷ Fig. 2(b) depicts the D mode intensity normalized to the intensity of the G mode.



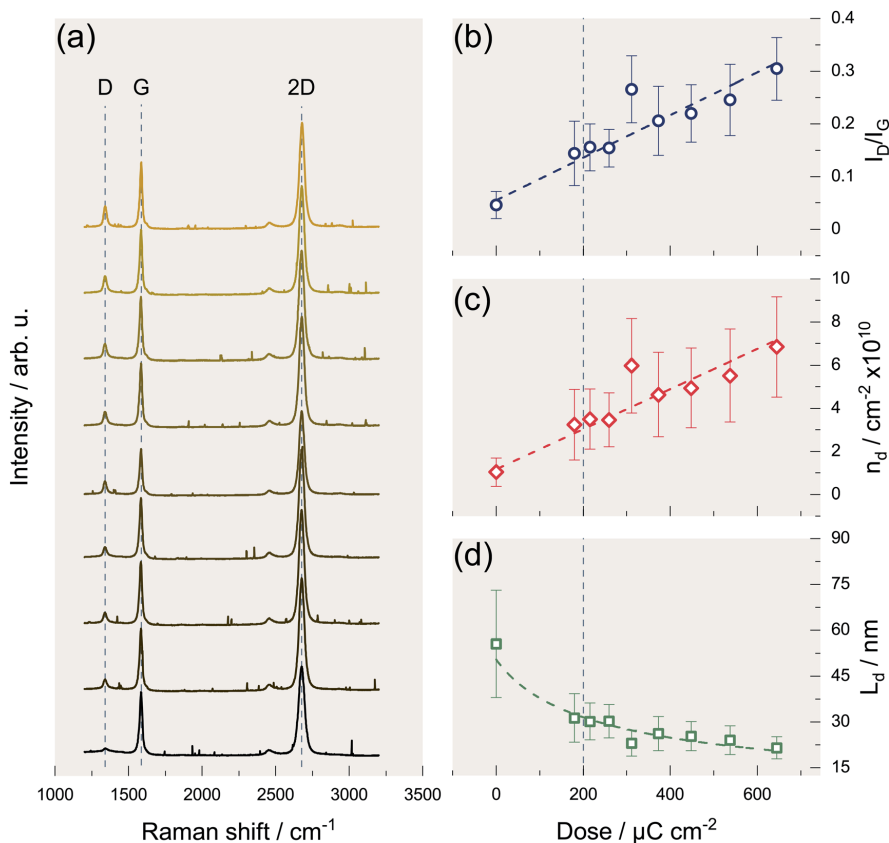


Fig. 2 Increasing defect density of graphene with increasing electron beam exposure in an EBL process. (a) Accumulated Raman spectra of graphene for differently exposed areas displaying the typical D, G, and 2D mode. Each Raman spectrum is obtained by the accumulation of 36 individual Raman spectra measured by a Raman mapping of the exposed area. The exposure dose increases from the bottom ($0 \mu\text{C cm}^{-2}$) to the top ($650 \mu\text{C cm}^{-2}$) indicated by the color gradient. The intensity of the defect-induced D mode increases with increasing exposure dose. The randomly distributed narrow peaks correspond to cosmic rays. (b) Dependence of the intensity ratio of the D and G mode of graphene on the exposure dose fitted by a linear function. The I_D/I_G ratios are obtained by averaging over the 36 spectra of each mapping. The error bars correspond to the corresponding standard deviation. The dashed vertical line corresponds to the exposure dose used in a standard EBL process (c) calculated values of the defect density according to Cançado *et al.* using the I_D/I_G ratios depicted in (b). The error bars are obtained by combining the uncertainty value given by Cançado *et al.* and the standard deviation obtained in (b) using error propagation of independent variables. (d) The resulting mean distance of two defects calculated from the defect density (c). The error bars are again obtained by combining the uncertainty value given by Cançado *et al.* and the standard deviation obtained in (b) using error propagation of independent variables.

Fig. 2(b) shows that this intensity ratio and hence the defect density of the graphene sample increases linearly with increasing exposure dose. This finding indicates that the e-beam in the dose range under study always causes the same type of defect, as anticipated and is significant for the typical dose of $200 \mu\text{C cm}^{-2}$ (as indicated by the vertical dashed lines in the graphs (b) to (d)). Furthermore, the density of point-like defects increases by about one order of magnitude when graphene is exposed to an e-beam dose of $650 \mu\text{C cm}^{-2}$.

A quantitative interpretation in terms of absolute numbers for the defect densities caused is difficult because the Raman cross-section for the D process not only depends on the density

of defects but also on the kind of defect.^{28–31} However, in the following we will assume that the defects caused by e-beam irradiation are similar to those caused by Ar ion bombardment in terms of the D process Raman cross-section. According to Cançado *et al.*, it is then possible to convert the I_D/I_G ratio into a defect density.³² The result is depicted in Fig. 2(c). Finally, Fig. 2(d) shows the corresponding average distance between two defects. The values derived are $4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ and about 30 nm for the layer density of defects and the mean distance between defects, respectively, for an electron dose typical for a conventional EBL. For the highest dosage $650 \mu\text{C cm}^{-2}$ the defect density linearly increases to roughly $4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, while the



average defect distance decreases to about 20 nm. These numbers are quantitatively comparable for both graphene samples prepared and demonstrates that the formation of defects, which is inevitable in a conventional EBL process, may considerably affect the device performance.

Within this study, we cannot determine the exact nature of the defects present. Essentially, there are two plausible types. The first would be the transition of graphene into sp^2 nanocrystallites due to the electron bombardment.^{10–12,33,34} It has been shown that this effect already occurs at irradiation with photons of the energy of 2.5 eV (488 nm)⁷ and that this is possibly related to the formation of Stone–Wales (SW) defects.^{35,36} From DFT calculations it is known that the formation energy of this type of defect is about 4.6 eV (ref. 37) so that the defects form either thermodynamically by heating or directly *via* two-photon absorption. In either case, this type of defect would explain the bulging of the irradiated regions that is also observed.^{35,36} Furthermore, due to already existing defects and the weaker bonds in their direct vicinity, the necessary energy for the generation of additional defects may be lowered.³⁸ The second possible type would be due to the partial hydrogenation of graphene in the EBL process, which also leads to the emergence of an intense D mode.^{5,8,9,39} The hydrogen necessary may be provided by the PMMA in this case. In contrast, the knock-on displacement of carbon atoms can be excluded as a possible cause of defect formation. The energy of the electrons with 15 keV is simply not sufficient to cause this type of displacement, since acceleration voltages of at least 80 kV are necessary to transfer the required energy.^{40–42} Corresponding processes thus have only been observed and even exploited in transmission electron microscopy (TEM).⁴³

Regardless of the precise origin of the defects, we observe that the intensity of the D mode can be reduced to its original value by vacuum annealing as described in the literature.^{5,9,11} Accordingly, we annealed the samples evaluated in Fig. 2 at 300 °C and 1×10^{-6} mbar for 30 min as well, to be able to compare our results with the literature. However, due to the low pressure, the cooling-down process takes several hours, making it virtually impossible to reliably study the time dependence of the annealing procedure. However, in the literature, exposed graphene was also annealed at 600 °C for 2 h in Ar/H₂ and qualitatively comparable results were obtained.⁴⁴ The results are exemplarily shown in Fig. 3(a and b) for the highest dose of 650 $\mu\text{C cm}^{-2}$. The individual comparison of the G and 2D modes is shown in Fig. 3(c and d), respectively. It can be seen that, as expected, the intensity of the G mode is hardly affected. However, the 2D mode loses intensity due to the additional defects.^{28,45,46} The latter cannot be reversed by the temperature treatment indicating that annealing does not lead to a full recovery of graphene's structural integrity, although the D mode intensity approaches the initial value of the pristine material.

This behavior and the spectral position of the modes will be discussed in more detail in the following. Lee *et al.*⁴⁷ introduced a convenient way to study graphene in terms of strain and charge doping solely based on Raman spectra, *i.e.*, the phonon frequencies of G and 2D mode. We applied this method to our data and the result is shown in Fig. 3(e). By introducing the

oblique coordinate system, it is possible to read off directly the uniaxial strain and the charge carrier density (hole doping). This representation would imply that the graphene, at low electron doses, is initially compressively strained and becomes additionally p-doped at higher doses. This p-doping can be explained by a charge accumulation within the substrate due to the electron beam⁴⁸ and by the activation of additional adsorption sites leading to an enhanced p-doping due to atmospheric oxygen.^{49,50} However, since the corresponding representation cannot unambiguously distinguish between electron and hole doping, electron doping of the graphene would be likewise possible, as was observed by Childres *et al.*⁵¹ Another effect that would also lead to a stiffening of the G mode is the softening of the k selection rule caused by phonon confinement.^{28,34} However, the phonon confinement should also lead to an increase of the G mode's full width at half maximum (FWHM) Γ_G . As we observe rather a decrease of Γ_G with increasing electron dose, we assume that charge is indeed the underlying cause of the blue shift of the G mode.⁵² The reason for the observed compressive strain is not obvious and its determination is beyond the scope of this work. Since other groups observe tensile strains due to electron irradiation,^{12,15} it is reasonable to assume that this correlation is not universal and depends on the individual specimen or preparation conditions.

After annealing, the picture changes as there is no longer a noticeable distinction between the different specimens in terms of strain and charge carrier density. However, the compressive strain increases significantly during annealing. This is associated with the formation of ripples in graphene caused by the difference in thermal expansion coefficients of graphene and SiO₂.^{44,47,50,53} Fig. 3(f) depicts the dependence of the intensity ratio of the G and 2D mode I_{2D}/I_G on the electron dose. A decrease in this ratio is indicative for the presence of defects that do not contribute to the D mode process. These are, for example, strain, charged impurities, and also zigzag edges.^{27,54} This shows that the original state of the graphene cannot be entirely restored by annealing, which was also found by other authors. For example, He *et al.* reported the absence of the Quantum Hall effect in comparable samples.⁴⁹ We can conclude that a thermal annealing step should be avoided in a device process involving supported graphene as it will alter its properties.

Mild lithography for systematic nanoparticle arrangements

Here, we present a possible application of the masks in a process step that may be used in device fabrication. We will demonstrate how the masks can be used to achieve ordered arrangements of isolated gold nanoparticles by template-assisted self-assembly on graphene.^{55,56} Template-assisted self-assembly has also been successfully employed to create resonator structures consisting of a few gold nanoparticles which exhibit high Raman enhancement factors due to gap modes.⁵⁷ Especially in combination with 2D materials, plasmonic nanoparticles are often used to enhance the interaction with light and generate an additional photocurrent.^{58–61} The assembly



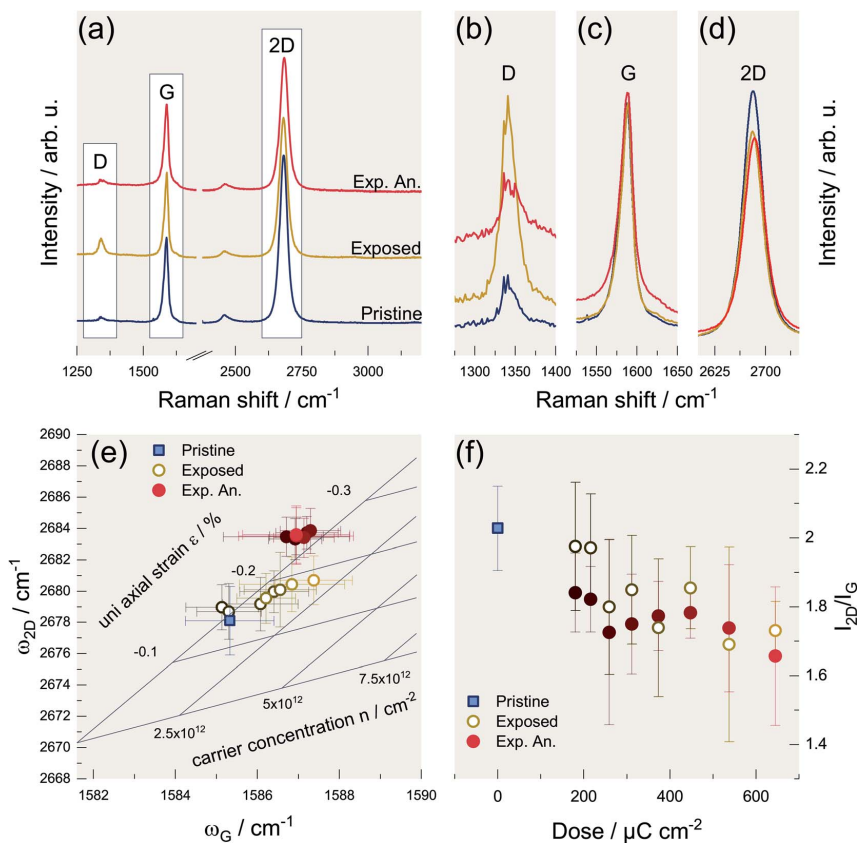


Fig. 3 Evaluation of vacuum heating concerning its capabilities for restoring the properties of graphene after electron irradiation. (a) Stacked Raman spectra of a pristine graphene sample (blue), the graphene sample was exposed to an electron dose of $650 \mu\text{C cm}^{-2}$ (yellow), and spectra of the same irradiated graphene sample after annealing it in a vacuum furnace at 1×10^6 mbar and 300°C for 30 minutes (red). (b)–(d) close-ups of the D, G, and 2D mode, respectively, of the three Raman spectra shown in (a). The spectra are not stacked so that the intensities can be compared directly. (e) Vector decomposition of strain ε and carrier density n according to Lee *et al.* by plotting the G mode frequency versus the 2D mode frequency. The data of the pristine sample (blue square) serves as a reference. The data of the exposed graphene samples are represented by rings, the color gradient indicates an increasing electron dose (see (f)). The filled circles represent data of the same exposed graphene samples after vacuum annealing. The error bars correspond to the standard deviation. (f) Dependence of the I_{2D}/I_G ratio on the deposited electron dose. Again, data of the pristine graphene sample (blue square) serves as a reference and the rings represent data of the samples after exposure while the circles represent data of the samples after vacuum annealing.

process is illustrated in Fig. 4. The starting point is a transferred mask with cylindrical particle traps whose diameters are slightly larger than that of the particles to be arranged combined with larger cavities that serve as finder marks (Fig. 4(a)). Here, we want to arrange nanoparticles with an average diameter of 250 nm. Therefore, we design the particle traps as cylinders with a diameter of 300 nm and choose the PMMA to have an approx. height of 300 nm as well. Of course, almost any other particle arrangement can be realized by a skillful choice of the trap geometry.⁶² A certain amount of a suspension containing nanoparticles in an aqueous solution is deposited into the narrow gap between the sample and a glass slide. This glass slide is slowly retracted along the sample surface using

a stepper motor at a speed of a few millimeters per hour. A meniscus is formed that applies a force with a component normal to the sample plane pushing the nanoparticles into the dedicated cavities (Fig. 4(b)). This ideally leads to the situation shown in Fig. 4(c) where every cavity is filled with a tightly packed monolayer of nanoparticles. These particles are rigidly attached to the substrate allowing the dissolution of the PMMA mask in acetone without being washed away (Fig. 4(d)). Finally, Fig. 4(e) impressively illustrates that a subsequent annealing procedure aimed at healing defects in the graphene is not possible without affecting the gold nanoparticles because 300°C are already sufficient to sinter adjacent gold nanoparticles together and causing gaps between the particles to



Paper

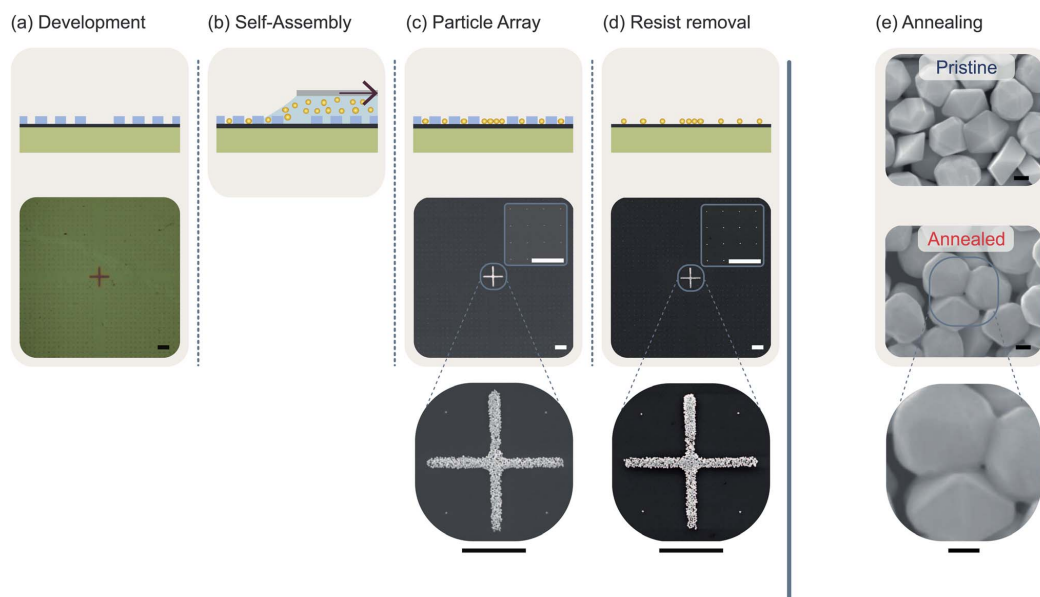


Fig. 4 Illustration and evaluation of the systematic arrangement of nanoparticles by template-assisted self-assembly using patterns defined by mild lithographic processing. (a) The starting point for the arrangement of nanoparticles is a resist mask with suitable particle traps. The microscope image shows a section of a PMMA mask on a Si/SiO₂ wafer with square particle traps with an edge length of 300 nm. Since particles with a diameter of 250 nm are to be arranged, only one particle fits into each particle trap. The cavity in the center serves as a marker to find the particle arrays on the sample. (b) The structured particle traps are filled with gold nanoparticles (yellow circles) in a self-assembled alignment. The cavity between the PMMA layer and a glass slide (light grey), which is slowly retracted, is filled with a suspension of gold nanoparticles. The emerging meniscus exerts a force on the particles, which pushes them into the resist gaps. (c) Ideally, this leads to a situation where each cavity is filled with one gold nanoparticle and the marker crosses are densely packed with gold nanoparticles. The scanning electron microscopy (SEM) image shows that this is indeed the case. The close-ups confirm that the cavities are each filled with individual gold nanoparticles as well as that the cross is densely packed with gold nanoparticles. (d) After dissolving the PMMA mask in acetone, properly arranged nanoparticles are obtained. This is shown by the SEM images. (e) Effect of vacuum annealing on 250 nm gold nanoparticle arrangements. The upper SEM image shows the center of a cross-shaped mark as transferred. The lower SEM image shows a comparable mark after vacuum annealing at 300 °C. One observes that the particles' facets blur and that adjacent particles are sintered together. The scale bars in (a)–(d) correspond to a length of 10 μm and the scale bars in (e) correspond to a length of 300 nm, respectively.

disappear. However, it is precisely these gaps which act as resonators and result in the desired enhancement of the light field in the context of plasmonic devices.⁵⁷ Plasmonic nanostructures with resonators of gold nanoparticles can be used to maximize the achievable photo current.⁶³ Thus, destroying the corresponding gaps between gold nanoparticles, one squanders immense potential in terms of device efficiency.

Conclusions

In summary, the integration of 2D materials into devices offers the extraordinary potential to significantly shape the technology of tomorrow beyond 'Moore'. However, the extent to which this is possible in practice will depend on the availability of processing methods that allow 2D materials to be integrated into devices whilst maintaining their high pristine quality and structural integrity. Established methods such as conventional EBL do not meet these requirements, as they are likely to induce defects in 2D materials due to the high-energy radiation

required in the lithographic process. Such defects degrade the 2D material and have a major impact on its properties. Subsequent recovery of these initial properties by thermal annealing is possible only to a limited extent. Thus, it is essential to develop mild processing methods in order to be able to integrate 2D materials into devices retaining their highest possible quality. We propose a mild lithography process which remedies these issues. Our approach aims at complementing traditional processing methods by an additional transfer step. This allows the mask writing process to be performed at equivalent quality without exposing and, thus, potentially damaging the 2D material being processed. The limiting factor of the method is basically the writing speed of the EBL process. Apart from that, complete wafers can be processed by mask transfer. In this respect, we see the limitation of scalability essentially in the piece-by-piece processing. In addition to the use in processing 2D materials, our approach may turn out useful in many other fields of application. For example, the transfer of a mask offers



the possibility to effortlessly structure a curved surface or a non-conductive substrate.

Data availability

The data that support the findings of this study are openly available in JLUpub at <http://dx.doi.org/10.22029/jlupub-169>.

Author contributions

Marcel Weinhold: conceptualization, formal analysis, investigation, methodology, resources, validation, visualization, writing – original draft. Peter J. Klar: conceptualization, methodology, writing-review & editing, supervision.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

The authors are grateful for financial support by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) via GRK (Research Training Group) 2204 ‘Substitute Materials for sustainable Energy Technologies’.

Notes and references

- M. J. Madou *Fundamentals of microfabrication: the science of miniaturization*, CRC Press, 2002.
- S. Sakita, S. Hara, M. T. Elm and P. J. Klar, Selective-area growth and magnetic characterization of MnAs/AlGaAs nanoclusters on insulating Al₂O₃ layers crystallized on Si(111) substrates, *Appl. Phys. Lett.*, 2016, **108**, 043108.
- C. Wagner and N. Harned, EUV lithography: Lithography gets extreme, *Nat. Photonics*, 2010, **4**, 24–26.
- W. M. Parkin, *et al.*, Raman Shifts in Electron-Irradiated Monolayer MoS₂, *ACS Nano*, 2016, **10**, 4134–4142.
- J. D. Jones, *et al.*, Formation of graphane and partially hydrogenated graphene by electron irradiation of adsorbates on graphene, *Carbon*, 2010, **48**, 2335–2340.
- S. Botti, *et al.*, Extreme Ultraviolet Generation of Localized Defects in Single-Layer Graphene: Raman Mapping, Atomic Force Microscopy, and High-Resolution Scanning Electron Microscopy Analysis, *ACS Appl. Electron. Mater.*, 2019, **1**, 2560–2565.
- B. Krauss, *et al.*, Laser-induced disassembly of a graphene single crystal into a nanocrystalline network, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2009, **79**, 1–9.
- S. Ryu, *et al.*, Reversible basal plane hydrogenation of graphene, *Nano Lett.*, 2008, **8**, 4597–4602.
- J. D. Jones, P. A. Ecton, Y. Mo and J. M. Perez, Comment on ‘Modification of graphene properties due to electron-beam irradiation’, *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **94**, 13101; *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **95**, 95–97.
- D. Teweldebrhan and A. A. Balandin, Modification of graphene properties due to electron-beam irradiation, *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **94**, 013101.
- D. Teweldebrhan and A. A. Balandin, Response to ‘comment on Modification of graphene properties due to electron-beam irradiation’, *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **95**, 246101; *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **95**, 246101–246103.
- M. Z. Iqbal, A. Kumar Singh, M. W. Iqbal, S. Seo and J. Eom, Effect of e-beam irradiation on graphene layer grown by chemical vapor deposition, *J. Appl. Phys.*, 2012, **111**, 084307.
- R. C. Walker, T. Shi, E. C. Silva, I. Jovanovic and J. A. Robinson, Radiation effects on two-dimensional materials, *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, 2016, **213**, 3065–3077.
- S. Suzuki, K. Kanzaki, Y. Homma and S. Y. Fukuba, Low-acceleration-voltage electron irradiation damage in single-walled carbon nanotubes, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2*, 2004, **43**, 6–9.
- K. Murakami, T. Kadowaki and J. I. Fujita, Damage and strain in single-layer graphene induced by very-low-energy electron-beam irradiation, *Appl. Phys. Lett.*, 2013, **102**, 043111.
- J. H. Zhong, *et al.*, Quantitative correlation between defect density and heterogeneous electron transfer rate of single layer graphene, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 16609–16617.
- Y. V. Skrypnik and V. M. Loktev, Electronic properties of graphene with point defects, *Low Temp. Phys.*, 2018, **44**, 1112–1138.
- L. Liu, M. Qing, Y. Wang and S. Chen, Defects in Graphene: Generation, Healing, and Their Effects on the Properties of Graphene: A Review, *J. Mater. Sci. Technol.*, 2015, **31**, 599–606.
- F. Hao, D. Fang and Z. Xu, Mechanical and thermal transport properties of graphene with defects, *Appl. Phys. Lett.*, 2011, **99**, 041901.
- J. H. Chen, W. G. Cullen, C. Jang, M. S. Fuhrer and E. D. Williams, Defect scattering in graphene, *Phys. Rev. Lett.*, 2009, **102**, 1–4.
- G. A. Salvatore, *et al.*, Fabrication and transfer of flexible few-layers MoS₂ thin film transistors to any arbitrary substrate, *ACS Nano*, 2013, **7**, 8809–8815.
- H. G. Rosa, J. C. V. Gomes and E. A. T. De Souza, Transfer of an exfoliated monolayer graphene flake onto an optical fiber end face for erbium-doped fiber laser mode-locking, *2D Mater.*, 2015, **2**, 031001.
- X. Zhang, F. Liu and Y. Lin, Direct transfer of metallic photonic structures onto end facets of optical fibers, *Front. Phys.*, 2016, **4**, 1–5.
- M. Däntl, *et al.*, Transfer of 1D Photonic Crystals via Spatially Resolved Hydrophilization, *Small*, 2021, **17**, 1–6.
- J. Guiliani, J. Cadena and C. Monton, Template-assisted electrodeposition of Ni and Ni/Au nanowires on planar and curved substrates, *Nanotechnology*, 2018, **29**, 075301.
- Z. Ni, Y. Wang, T. Yu, Y. You and Z. Shen, Reduction of Fermi velocity in folded graphene observed by resonance Raman spectroscopy, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2008, **77**, 1–5.



Paper

- 27 A. C. Ferrari and D. M. Basko, Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene, *Nat. Nanotechnol.*, 2013, **8**, 235–246.
- 28 A. Eckmann, A. Felten, I. Verzhbitskiy, R. Davey and C. Casiraghi, Raman study on defective graphene: Effect of the excitation energy, type, and amount of defects, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2013, **88**, 1–11.
- 29 D. B. Schüpfer, *et al.*, Monitoring the thermally induced transition from sp³-hybridized into sp²-hybridized carbons, *Carbon*, 2021, **172**, 214–227.
- 30 D. B. Schuepfer, *et al.*, Assessing the structural properties of graphitic and non-graphitic carbons by Raman spectroscopy, *Carbon*, 2020, **161**, 359–372.
- 31 A. C. Ferrari and D. M. Basko, Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene, *Nat. Nanotechnol.*, 2013, **8**, 235–246.
- 32 L. G. Cançado, *et al.*, Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies, *Nano Lett.*, 2011, **11**, 3190–3196.
- 33 M. Xu, D. Fujita and N. Hanagata, Monitoring electron-beam irradiation effects on graphemes by temporal Auger electron spectroscopy, *Nanotechnology*, 2010, **21**, 265705.
- 34 A. C. Ferrari and J. Robertson, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2000, **61**(14), 295.
- 35 A. Johansson, *et al.*, Optical Forging of Graphene into Three-Dimensional Shapes, *Nano Lett.*, 2017, **17**, 6469–6474.
- 36 V. M. Hiltunen, *et al.*, Making Graphene Luminescent by Direct Laser Writing, *J. Phys. Chem. C*, 2020, **124**, 8371–8377.
- 37 J. Ma, D. Alfè, A. Michaelides and E. Wang, Stone-Wales defects in graphene and other planar sp²-bonded materials, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2009, **80**, 1–4.
- 38 G. Amato, G. Milano, U. Vignolo and E. Vittone, Kinetics of defect formation in chemically vapor deposited (CVD) graphene during laser irradiation: The case of Raman investigation, *Nanochem. Res.*, 2015, **8**, 3972–3981.
- 39 Z. Luo, *et al.*, Electronic structures and structural evolution of hydrogenated graphene probed by Raman spectroscopy, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 1422–1427.
- 40 A. V. Krashennnikov and F. Banhart, Engineering of nanostructured carbon materials with electron or ion beams, *Nat. Mater.*, 2007, **6**, 723–733.
- 41 A. V. Krashennnikov and K. Nordlund, Ion and electron irradiation-induced effects in nanostructured materials, *J. Appl. Phys.*, 2010, **107**, 071301.
- 42 J. H. Warner, *et al.*, Structural transformations in graphene studied with high spatial and temporal resolution, *Nat. Nanotechnol.*, 2009, **4**, 500–504.
- 43 M. D. Fischbein and M. Drndić, Electron beam nanosculpting of suspended graphene sheets, *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **93**, 113107.
- 44 L. Tao, *et al.*, Modification on single-layer graphene induced by low-energy electron-beam irradiation, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 10079–10085.
- 45 D. M. Basko, Theory of resonant multiphonon Raman scattering in graphene, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2008, **78**, 125418.
- 46 P. Venezuela, M. Lazzeri and F. Mauri, Theory of double-resonant Raman spectra in graphene: Intensity and line shape of defect-induced and two-phonon bands, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2011, **84**, 1–25.
- 47 J. E. Lee, G. Ahn, J. Shim, Y. S. Lee and S. Ryu, Optical separation of mechanical strain from charge doping in graphene, *Nat. Commun.*, 2012, **3**, 1024–1028.
- 48 Y. Zhou, *et al.*, Programmable graphene doping via electron beam irradiation, *Nanoscale*, 2017, **9**, 8657–8664.
- 49 Y. H. He, *et al.*, Modifying electronic transport properties of graphene by electron beam irradiation, *Appl. Phys. Lett.*, 2011, **99**, 2009–2012.
- 50 S. Ryu, *et al.*, Atmospheric oxygen binding and hole doping in deformed graphene on a SiO₂ substrate, *Nano Lett.*, 2010, **10**, 4944–4951.
- 51 I. Childres, *et al.*, Effect of electron-beam irradiation on graphene field effect devices, *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **97**, 173109.
- 52 A. Das, *et al.*, Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor, *Nat. Nanotechnol.*, 2008, **3**, 210–215.
- 53 D. Yoon, Y. W. Son and H. Cheong, Negative thermal expansion coefficient of graphene measured by Raman spectroscopy, *Nano Lett.*, 2011, **11**, 3227–3231.
- 54 L. G. Cançado, M. A. Pimenta, B. R. A. Neves, M. S. S. Dantas and A. Jorio, Influence of the atomic structure on the Raman spectra of graphite edges, *Phys. Rev. Lett.*, 2004, **93**, 5–8.
- 55 N. D. Denkov, *et al.*, Two-dimensional crystallization, *Nature*, 1993, **361**, 26.
- 56 Y. Cui, *et al.*, Integration of colloidal nanocrystals into lithographically patterned devices, *Nano Lett.*, 2004, **4**, 1093–1098.
- 57 K. Dort, K. Kroth and P. J. Klar, A surface-enhanced Raman-spectroscopic study: Verification of the interparticle gap dependence of field enhancement by triangulation of spherical gold nanoparticle trimers, *J. Raman Spectrosc.*, 2019, **50**, 1807–1816.
- 58 M. Weinhold, S. Chatterjee and P. J. Klar, Modifying graphene's lattice dynamics by hot-electron injection from single gold nanoparticles, *Commun. Phys.*, 2019, **2**, 18.
- 59 Z. Fang, *et al.*, Graphene-antenna sandwich photodetector, *Nano Lett.*, 2012, **12**, 3808–3813.
- 60 A. Hoggard, *et al.*, Using the plasmon linewidth to calculate the time and efficiency of electron transfer between gold nanorods and graphene, *ACS Nano*, 2013, **7**, 11209–11217.
- 61 Y. Zeng, *et al.*, Highly Enhanced Photoluminescence of Monolayer MoS₂ with Self-Assembled Au Nanoparticle Arrays, *Adv. Mater. Interfaces*, 2017, **4**, 1–7.
- 62 Y. Xia, Y. Yin, Y. Lu and J. McLellan, Template-Assisted Self-Assembly of Spherical Colloids into Complex and Controllable Structures, *Adv. Funct. Mater.*, 2003, **13**, 907–918.
- 63 Z. Fang, *et al.*, Plasmon-induced doping of graphene, *ACS Nano*, 2012, **6**, 10222–10228.



4. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein tiefer gehendes Verständnis bezüglich des komplexen Zusammenspiels zwischen plasmonischen Nanostrukturen und Graphen in technisch relevanten Hybridstrukturen mittels ortsaufgelöster Raman-Spektroskopie gewonnen. Zusätzlich wurde ein Prozess vorgestellt, der es erlaubt, zweidimensionale Materialien ohne direkte Photonen- bzw. Elektronenexposition zu lithographieren und damit die potentielle Induktion struktureller Defekte zu vermeiden. Diese Aspekte tragen substantiell zur Integration von Hybridmaterialien aus plasmonischen Nanostrukturen und zweidimensionalen Schichtmaterialien in zukünftigen (opto-)elektronischen Bauteilen bei.

Es wurden individuelle Goldnanopartikel auf Graphen mittels ortsaufgelöster Raman-Spektroskopie untersucht. Im Falle der Goldnanopartikel führt eine resonante Anregung der lokalisierten Oberflächenplasmonen, die anhand einer deutlichen Raman-Verstärkung der betrachteten Raman-Moden bestätigt wurde, zu einer Verschiebung der Raman-Moden, die mit der verwendeten Laserleistung skaliert. Die G-Mode verschiebt dabei zu größeren Frequenzen, wohingegen die 2D-Mode zu kleineren Frequenzen verschiebt. Im Falle einer nicht-resonanten Anregung, die zu keiner nennenswerten Verstärkung des Raman-Signals führt, hat das Vorhandensein des Goldpartikels keinen relevanten Einfluss auf die Phononen des umgebenden Graphens. Es lässt sich keine Verschiebung der Raman-Moden beobachten, die auf die Präsenz des Goldpartikels zurückzuführen wäre. Mittels einer sorgfältigen Analyse im Hinblick auf die in Abschnitt 2.1.4 beschriebenen Auswirkungen diverser Störungseffekte auf das Raman-Spektrum von Graphen, ist es möglich, die auftretenden Effekte zu differenzieren und zu quantifizieren. Die örtliche Variation der Raman-Moden bei nicht-resonanter Anregung lässt sich vollständig durch eine inhärente Dehnung bzw. Stauchung des Graphens erklären. Bei resonanter Anregung tritt zusätzlich eine Aufheizung des Graphens auf, die für die allgemeine Rotverschiebung der Raman-Moden verantwortlich ist. Außerdem wird die Ladungsträgerdichte im Graphen aufgrund der Migration energiereicher Elektronen aus dem Goldpartikel, die durch nicht-strahlenden LSP-Zerfall generiert werden, erhöht. Diese Erhöhung der Ladungsträgerdichte ist wiederum aufgrund der in Abschnitt 2.1.4 beschriebenen Elektron-Phonon-Kopplung für die Blauverschiebung der G-Mode verantwortlich. Diese Erklärung wird durch ein Kontrollexperiment mit Goldnanopartikeln mit zusätzlicher Silicathülle, die den Transfer von Elektronen verhindert, erhärtet.

Verschiedene Bereiche eines mit Graphen bedeckten oxidierten Silicium Wafers wurden mittels Elektronenstrahlolithographie unter systematischer Variation der Dosis einem Elektronenstrahl ausgesetzt. Eine Untersuchung der jeweiligen Bereiche durch Raman-Spektroskopie offenbart eine lineare Zunahme des Intensitätsverhältnisses der D- und G-Mode. Wie in Abschnitt 2.1.4 besprochen, kann das Verhältnis der Modenintensitäten der D- und G-Mode als Maß für die Defektdichte des Graphens dienen. Ausgehend davon, nimmt die Defektdichte in den untersuchten Bereichen des Graphens linear mit der Elektronendosis zu und ist selbst im Falle der niedrigsten verwendeten Dosis, die unterhalb einer typischen Dosis für einen EBL-Prozess liegt, signifikant höher als im Falle der unbelichteten Referenzprobe. Da eine Wiederherstellung der ursprünglichen Eigenschaften durch eine anschließende thermische Behandlung nur bedingt möglich ist, verdeutlicht dieses Experiment, dass konventionelle Strukturierungsmethoden nur bedingt zur Integration zweidimensionaler Materialien wie Graphen in neuartige (opto-)elektronische Bauteile geeignet sind. Daher wurde eine Methode vorgestellt, die es ermöglicht, die Definition und Verwendung der Lackmasken räumlich zu trennen und damit qualitativ gleichwertige Masken zu strukturieren, ohne dabei das empfindliche zweidimensionale Material zu belichten. Realisiert wird dies durch die Ergänzung konventioneller Lithographieprozesse um einen zusätzlich Transferschritt.

Raman-Spektroskopie gilt als Standardmethode zur Untersuchung von Graphen. Die Ergebnisse dieser Arbeit verdeutlichen, dass Raman-Spektroskopie aber nicht nur eine mächtige und nicht-destruktive Methode zur Untersuchung von Graphen, sondern ebenso von Goldnanopartikel-Graphen-Hybridstrukturen darstellt. Das Raman-Spektrum von Graphen kann dabei Einblick in eine Vielzahl von Parametern gewähren, sofern man die Raman-Spektren mit der nötigen Sorgfalt und unter Beachtung aller potentiell auftretenden Effekte auswertet. Die umfängliche Betrachtung der Raman-Spektroskopie an Graphen, die in Abschnitt 2.1 gegeben wurde, kann einen Leitfaden darstellen, um in der Analyse von Raman-Spektren die potentiell auftretende Effekte zu berücksichtigen und ihr komplexes Zusammenspiel zu verstehen und zu entwirren, wie dies in der Literatur in diesem Umfang bis zum aktuellen Zeitpunkt wenig Berücksichtigung fand.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Analyse von Goldnanopartikel-Graphen-Hybridstrukturen an Einzelpartikeln mittels Raman-Spektroskopie und eine Möglichkeit zur systematischen Anordnung von Nanopartikeln auf Graphen, ohne Defekte durch Lithographieprozesse zu induzieren, präsentiert. Damit trägt sie substantiell zur Integration von Hybridmaterialien aus plasmonischen Nanostrukturen und zweidimensionalen Schichtmaterialien in zukünftigen (opto-)elektronischen Bauteilen bei und ebnet den Weg, komplexere Nanopartikelstrukturen auf Graphen anzuordnen und diese mittels Raman-Spektroskopie zu charakterisieren.

Anhang

A. Publikationen

- M. Weinhold and P. J. Klar, *Patterning 2D materials for devices by mild lithography*, RSC Advances **11**, 48 (2021)
- A. Konetschny, M. Weinhold, C. Heiliger, M. T. Elm, and P. J. Klar, *Polarization-dependence of the Raman response of free-standing strained $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_2$ membranes*, Phys. Chem. Chem. Phys. **23**, 11 (2021)
- M. Yasseri, D. Schüpfer, M. Weinhold, L. Chen, H. Kamila, E. Müller, J. de Boor, and P. J. Klar, *Comparing Raman mapping and electron microscopy for characterizing compositional gradients in thermoelectric materials*, Scripta Materialia **179**, 61-64 (2020)
- M. Weinhold, S. Chatterjee, and P. J. Klar, *Modifying graphene's lattice dynamics by hot-electron injection from single gold nanoparticles*, Commun. Phys. **2**, 18 (2019)
- M. Kracht, A. Karg, J. Schörmann, M. Weinhold, D. Zink, F. Michel, M. Schowalter, B. Gerken, A. Rosenauer, P. J. Klar, J. Janek, and M. Eickhoff, *Tin-Assisted Synthesis of ϵ - Ga_2O_3 by Molecular Beam Epitaxy*, Phys. Rev. Appl. **8**, 054002 (2017)

B. Konferenzbeiträge

- *Materials Research Society Fall Meeting & Exhibition*, Dezember 2019, Boston, Vereinigte Staaten, Poster: *Studying Hot-Electron Injection in a Gold-Nanoparticle Graphene Hybrid Structure by Raman Spectroscopy*
- *DPG Frühjahrstagung Sektion Kondensierte Materie*, März 2019, Regensburg, Deutschland, Vortrag: *Modifying graphene's lattice dynamics by hot-electron injection from single gold nanoparticles*
- *International Conference on Raman Spectroscopy*, August 2018, Jeju, Süd-Korea, Vortrag: *Raman spectroscopy reveals hot-carrier injection in a gold-nanoparticle-on-graphene hybrid structure*

- *DPG Frühjahrstagung Sektion Kondensierte Materie*, März 2018, Berlin, Deutschland, Vortrag: *Influence of plasmon-induced hot-electrons on the lattice dynamics of graphene*
- *DPG Frühjahrstagung Sektion Kondensierte Materie*, März 2017, Dresden, Deutschland, Poster: *Influence of locally injected hot electrons on the vibrational modes of graphene*
- *DPG Frühjahrstagung Sektion Kondensierte Materie*, März 2016, Regensburg, Deutschland, Poster: *Construction of a customized tip-enhanced Raman spectroscopy system and gold-tip fabrication*
- *DPG Frühjahrstagung Sektion Kondensierte Materie*, März 2015, Berlin, Deutschland, Poster: *Lattice dynamics of β -Ga₂O₃ mono-crystals*

Literaturverzeichnis

- [1] J. Bardeen; W. H. Brattain. *The Transistor, a Semi-Conductor Triode*. Phys. Rev., **74** (1948), 230. URL <http://dx.doi.org/10.1109/JPROC.1998.658753>
- [2] D. Khang. *Electric field controlled semiconductor device*. U.S. Patent 3102230, (1963)
- [3] J. S. Kilby. *Miniaturized electronic circuits*. U.S. Patent 3138743A, (1959)
- [4] R. N. Noyce. *Semiconductor Device-And-Lead Structure*. U.S. Patent 2981877, (1961)
- [5] G. E. Moore. *Cramming more components onto integrated circuits*. Electronics, **38** (1965), 82
- [6] G. E. Moore. *Progress in digital integrated electronics [Technical literature, Copyright 1975 IEEE. Reprinted, with permission. Technical Digest. International Electron Devices Meeting, IEEE, 1975, pp. 11-13.]*. IEEE Solid-State Circuits Society Newsletter, **11** (2006), 36. URL <http://dx.doi.org/10.1109/N-SSC.2006.4804410>
- [7] K. S. Novoselov; A. K. Geim; S. V. Morozov; D. Jiang; Y. Zhang; S. V. Dubonos; I. V. Grigorieva; A. A. Firsov. *Electric field effect in atomically thin carbon films*. Science, **306** (2004), 666. URL <http://dx.doi.org/10.1126/science.1102896>
- [8] K. S. Novoselov; A. K. Geim; S. V. Morozov; D. Jiang; M. I. Katsnelson; I. V. Grigorieva; S. V. Dubonos; A. A. Firsov. *Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene*. Nature, **438** (2005), 197. URL <http://dx.doi.org/10.1038/nature04233>
- [9] A. H. Castro Neto; F. Guinea; N. M. Peres; K. S. Novoselov; A. K. Geim. *The electronic properties of graphene*. Reviews of Modern Physics, **81** (2009), 109. URL <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.81.109>
- [10] A. A. Balandin; S. Ghosh; W. Bao; I. Calizo; D. Teweldebrhan; F. Miao; C. N. Lau. *Superior thermal conductivity of single-layer graphene*. Nano Letters, **8** (2008), 902. URL <http://dx.doi.org/10.1021/nl10731872>
- [11] R. J. Young; I. A. Kinloch; L. Gong; K. S. Novoselov. *The mechanics of graphene nanocomposites: A review*. Composites Science and Technology, **72** (2012), 1459. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.05.005>

- [12] B. Partoens; F. M. Peeters. *From graphene to graphite: Electronic structure around the K point*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, **74** (2006), 1. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.74.075404>
- [13] A. K. Geim; K. S. Novoselov. *The rise of graphene*. Nature Materials, **6** (2007), 183. URL <http://dx.doi.org/10.1038/nmat1849>
- [14] *Ten years in two dimensions*. Nature Nanotechnology, **9** (2014), 725. URL <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2014.244>
- [15] *The graphene times*. Nature Nanotechnology, **14** (2019), 903. URL <http://dx.doi.org/10.1038/s41565-019-0561-4>
- [16] K. I. Bolotin; K. J. Sikes; Z. Jiang; M. Klima; G. Fudenberg; J. Hone; P. Kim; H. L. Stormer. *Ultra-high electron mobility in suspended graphene*. Solid State Communications, **146** (2008), 351. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2008.02.024>
- [17] J. Moser; A. Barreiro; A. Bachtold. *Current-induced cleaning of graphene*. Applied Physics Letters, **91** (2007), 1. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.2789673>
- [18] A. K. Geim. *Graphene: status and prospects*. Science, **324** (2009), 1530
- [19] C. Lee; X. Wei; J. W. Kysar; J. Hone. *Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene*. Science, **321** (2008), 385. URL <http://dx.doi.org/10.1126/science.1157996>
- [20] M. F. El-Kady; Y. Shao; R. B. Kaner. *Graphene for batteries, supercapacitors and beyond*. Nature Reviews Materials, **1** (2016), 1. URL <http://dx.doi.org/10.1038/natrevmats.2016.33>
- [21] T. Mahmoudi; Y. Wang; Y. B. Hahn. *Graphene and its derivatives for solar cells application*. Nano Energy, **47** (2018), 51. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.02.047>
- [22] A. Velasco; Y. K. Ryu; A. Boscá; A. Ladrón-De-Guevara; E. Hunt; J. Zuo; J. Pedrós; F. Calle; J. Martinez. *Recent trends in graphene supercapacitors: From large area to microsupercapacitors*. Sustainable Energy and Fuels, **5** (2021), 1235. URL <http://dx.doi.org/10.1039/d0se01849j>
- [23] Y. Shao; J. Wang; H. Wu; J. Liu; I. A. Aksay; Y. Lin. *Graphene based electrochemical sensors and biosensors: A review*. Electroanalysis, **22** (2010), 1027. URL <http://dx.doi.org/10.1002/elan.200900571>

- [24] A. Nag; A. Mitra; S. C. Mukhopadhyay. *Graphene and its sensor-based applications: A review*. *Sensors and Actuators, A: Physical*, **270** (2018), 177. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.sna.2017.12.028>
- [25] R. A. Barton; J. Parpia; H. G. Craighead. *Fabrication and performance of graphene nanoelectromechanical systems*. *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, **29** (2011), 050801. URL <http://dx.doi.org/10.1116/1.3623419>
- [26] C. Chen; J. Hone. *Graphene nanoelectromechanical systems*. *Proceedings of the IEEE*, **101** (2013), 1766. URL <http://dx.doi.org/10.1109/JPROC.2013.2253291>
- [27] G. Fiori; F. Bonaccorso; G. Iannaccone; T. Palacios; D. Neumaier; A. Seabaugh; S. K. Banerjee; L. Colombo. *Electronics based on two-dimensional materials*. *Nature Nanotechnology*, **9** (2014), 768. URL <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2014.207>
- [28] X. Lin; W. Yang; K. L. Wang; W. Zhao. *Two-dimensional spintronics for low-power electronics*. *Nature Electronics*, **2** (2019), 274. URL <http://dx.doi.org/10.1038/s41928-019-0273-7>
- [29] *Graphene Flagship - Funding*. URL <https://graphene-flagship.eu/research/funding/>
- [30] K. S. Novoselov; V. I. Fal'ko; L. Colombo; P. R. Gellert; M. G. Schwab; K. Kim. *A roadmap for graphene*. *Nature*, **490** (2012), 192. URL <http://dx.doi.org/10.1038/nature11458>
- [31] A. C. Ferrari; F. Bonaccorso; V. Fal'ko; K. S. Novoselov; S. Roche; P. Bøggild; S. Borini; F. H. Koppens; V. Palermo; N. Pugno; J. A. Garrido; R. Sordan; A. Bianco; L. Ballerini; M. Prato; E. Lidorikis; J. Kivioja; C. Marinelli; T. Ryhänen; A. Morpurgo; J. N. Coleman; V. Nicolosi; L. Colombo; A. Fert; M. Garcia-Hernandez; A. Bachtold; G. F. Schneider; F. Guinea; C. Dekker; M. Barbone; Z. Sun; C. Galiotis; A. N. Grigorenko; G. Konstantatos; A. Kis; M. Katsnelson; L. Vandersypen; A. Loiseau; V. Morandi; D. Neumaier; E. Treossi; V. Pellegrini; M. Polini; A. Tredicucci; G. M. Williams; B. Hee Hong; J. H. Ahn; J. Min Kim; H. Zirath; B. J. Van Wees; H. Van Der Zant; L. Occhipinti; A. Di Matteo; I. A. Kinloch; T. Seyller; E. Quesnel; X. Feng; K. Teo; N. Rupesinghe; P. Hakonen; S. R. Neil; Q. Tannock; T. Löfwander; J. Kinaret. *Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems*. *Nanoscale*, **7** (2015), 4598. URL <http://dx.doi.org/10.1039/c4nr01600a>
- [32] W. Ren; H. M. Cheng. *The global growth of graphene*. *Nature Nanotechnology*, **9** (2014), 726. URL <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2014.229>

- [33] A. Zurutuza; C. Marinelli. *Challenges and opportunities in graphene commercialization*. Nature Nanotechnology, **9** (2014), 730. URL <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2014.225>
- [34] *Things you could do with graphene*. Nature Nanotechnology, **9** (2014), 737. URL <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2014.245>
- [35] W. Kong; H. Kum; S. H. Bae; J. Shim; H. Kim; L. Kong; Y. Meng; K. Wang; C. Kim; J. Kim. *Path towards graphene commercialization from lab to market*. Nature Nanotechnology, **14** (2019), 927. URL <http://dx.doi.org/10.1038/s41565-019-0555-2>
- [36] S. Milana. *The lab-to-fab journey of 2D materials*. Nature Nanotechnology, **14** (2019), 919. URL <http://dx.doi.org/10.1038/s41565-019-0554-3>
- [37] T. Reiss; K. Hjelt; A. C. Ferrari. *Graphene is on track to deliver on its promises*. Nature Nanotechnology, **14** (2019), 907. URL <http://dx.doi.org/10.1038/s41565-019-0557-0>
- [38] T. Barkan. *Graphene: the hype versus commercial reality*. Nature Nanotechnology, **14** (2019), 904. URL <http://dx.doi.org/10.1038/s41565-019-0556-1>
- [39] H. Kroemer. *Nobel Lecture: Quasielectric fields and band offsets: teaching electrons new tricks*. Reviews of Modern Physics, **73** (2001), 783. URL <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.73.783>
- [40] F. Bonaccorso; Z. Sun; T. Hasan; A. C. Ferrari. *Graphene photonics and optoelectronics*. Nature Photonics, **4** (2010), 611. URL <http://dx.doi.org/10.1038/nphoton.2010.186>
- [41] Q. Bao; K. P. Loh. *Graphene photonics, plasmonics, and broadband optoelectronic devices*. ACS Nano, **6** (2012), 3677. URL <http://dx.doi.org/10.1021/nm300989g>
- [42] M. M. Waldrop. *The chips are down for Moore's law*. Nature, **530** (2016), 144. URL <http://dx.doi.org/10.1038/530144a>
- [43] M. Romagnoli; V. Sorianello; M. Midrio; F. H. Koppens; C. Huyghebaert; D. Neumaier; P. Galli; W. Templ; A. D'Errico; A. C. Ferrari. *Graphene-based integrated photonics for next-generation datacom and telecom*. Nature Reviews Materials, **3** (2018), 392. URL <http://dx.doi.org/10.1038/s41578-018-0040-9>
- [44] J. M. Dawlaty; S. Shivaraman; J. Strait; P. George; M. Chandrashekar; F. Rana; M. G. Spencer; D. Veksler; Y. Chen. *Measurement of the optical absorption spectra of epitaxial graphene from terahertz to visible*. Applied Physics Letters, **93** (2008), 8. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.2990753>

- [45] L. Vicarelli; M. S. Vitiello; D. Coquillat; A. Lombardo; A. C. Ferrari; W. Knap; M. Polini; V. Pellegrini; A. Tredicucci. *Graphene field-effect transistors as room-temperature terahertz detectors*. Nature Materials, **11** (2012), 865. URL <http://dx.doi.org/10.1038/nmat3417>
- [46] B. E. A. Saleh; M. C. Teich. *Fundamentals Of Photonics*. John Wiley & Son, Inc., Hoboken, 2. Auflage (2007). ISBN 978-0-471-35832-9
- [47] F. Xia; T. Mueller; Y. M. Lin; A. Valdes-Garcia; P. Avouris. *Ultrafast graphene photodetector*. Nature Nanotechnology, **4** (2009), 839. URL <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2009.292>
- [48] G. Giovannetti; P. A. Khomyakov; G. Brocks; V. M. Karpan; J. Van Den Brink; P. J. Kelly. *Doping graphene with metal contacts*. Physical Review Letters, **101** (2008), 026803. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.026803>
- [49] T. Mueller; F. Xia; P. Avouris. *Graphene photodetectors for high-speed optical communications*. Nature Photonics, **4** (2010), 297. URL <http://dx.doi.org/10.1038/nphoton.2010.40>
- [50] N. M. Gabor; J. C. Song; Q. Ma; N. L. Nair; T. Taychatanapat; K. Watanabe; T. Taniguchi; L. S. Levitov; P. Jarillo-Herrero. *Hot carrier-assisted intrinsic photoresponse in graphene*. Science, **334** (2011), 648. URL <http://dx.doi.org/10.1126/science.1211384>
- [51] K. A. Willets; R. P. Van Duyne. *Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing*. Annual Review of Physical Chemistry, **58** (2007), 267. URL <http://dx.doi.org/10.1146/annurev.physchem.58.032806.104607>
- [52] G. V. Hartland. *Optical studies of dynamics in noble metal nanostructures*. Chemical Reviews, **111** (2011), 3858. URL <http://dx.doi.org/10.1021/cr1002547>
- [53] V. Amendola; R. Pilot; M. Frascioni; O. M. Maragò; M. A. Iatì. *Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: a review*. Journal of Physics: Condensed Matter, **29** (2017), 203002. URL <http://dx.doi.org/10.1088/1361-648X/aa60f3>
- [54] R. R. Nair; P. Blake; A. N. Grigorenko; K. S. Novoselov; T. J. Booth; T. Stauber; N. M. R. Peres; A. K. Geim. *Fine structure constant defines visual transparency of graphene*. Science, **320** (2008), 1308. URL <http://dx.doi.org/10.1126/science.1156965>

- [55] C. P. Burrows; W. L. Barnes. *Large spectral extinction due to overlap of dipolar and quadrupolar plasmonic modes of metallic nanoparticles in arrays*. Optics Express, **18** (2010), 3187. URL <http://dx.doi.org/10.1364/OE.18.003187>
- [56] G. Eda; S. A. Maier. *Two-Dimensional Crystals: Managing Light for Optoelectronics*. ACS Nano, **7** (2013), 5660. URL <http://dx.doi.org/10.1021/nn403159y>
- [57] J. Fang; D. Wang; C. T. DeVault; T. F. Chung; Y. P. Chen; A. Boltasseva; V. M. Shalaev; A. V. Kildishev. *Enhanced graphene photodetector with fractal metasurface*. Nano Letters, **17** (2017), 57. URL <http://dx.doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b03202>
- [58] Y. Liu; R. Cheng; L. Liao; H. Zhou; J. Bai; G. Liu; L. Liu; Y. Huang; X. Duan. *Plasmon resonance enhanced multicolour photodetection by graphene*. Nature Communications, **2** (2011), 579. URL <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms1589>
- [59] T. Echtermeyer; L. Britnell; P. Jasnós; A. Lombardo; R. Gorbachev; A. Grigorenko; A. Geim; A. Ferrari; K. Novoselov. *Strong plasmonic enhancement of photovoltage in graphene*. Nature Communications, **2** (2011), 458. URL <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms1464>
- [60] Y. Yao; M. A. Kats; R. Shankar; Y. Song; J. Kong; M. Loncar; F. Capasso. *Wide Wavelength Tuning of Optical Antennas on Graphene with Nanosecond Response Time*. Nano Letters, **14** (2014). URL <http://dx.doi.org/10.1021/nl403751p>
- [61] U. J. Kim; S. Yoo; Y. Park; M. Shin; J. Kim; H. Jeong; C. W. Baik; Y. G. Roh; J. Lee; K. Im; H. Son; S. Hwang; C. W. Lee; S. Park. *Plasmon-assisted designable multi-resonance photodetection by graphene via nanopatterning of block copolymer*. ACS Photonics, **2** (2015), 506. URL <http://dx.doi.org/10.1021/ph500412p>
- [62] T. J. Echtermeyer; S. Milana; U. Sassi; A. Eiden; M. Wu; E. Lidorikis; A. C. Ferrari. *Surface Plasmon Polariton Graphene Photodetectors*. Nano Letters, **16** (2016), 8. URL <http://dx.doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02051>
- [63] Y. Liu; W. Huang; T. Gong; Y. Su; H. Zhang; Y. He; Z. Liu; B. Yu. *Ultra-sensitive near-infrared graphene photodetectors with nanopillar antennas*. Nanoscale, **9** (2017), 17459. URL <http://dx.doi.org/10.1039/c7nr06009b>
- [64] V. G. Kravets; F. Schedin; A. N. Grigorenko. *Extremely narrow plasmon resonances based on diffraction coupling of localized plasmons in arrays of metallic nanoparticles*. Physical Review Letters, **101** (2008), 1. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.087403>

- [65] P. K. Jain; M. A. El-Sayed. *Plasmonic coupling in noble metal nanostructures*. Chemical Physics Letters, **487** (2010), 153. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2010.01.062>
- [66] M. W. Knight; H. Sobhani; P. Nordlander; N. J. Halas. *Photodetection with Active Optical Antennas*. Science, **332** (2011), 702. URL <http://dx.doi.org/10.1126/science.1203056>
- [67] A. Sobhani; M. W. Knight; Y. Wang; B. Zheng; N. S. King; L. V. Brown; Z. Fang; P. Nordlander; N. J. Halas. *Narrowband photodetection in the near-infrared with a plasmon-induced hot electron device*. Nature Communications, **4** (2013), 1643. URL <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms2642>
- [68] A. Manjavacas; J. G. Liu; V. Kulkarni; P. Nordlander. *Plasmon-Induced Hot Carriers in Metallic Nanoparticles*. ACS Nano, **8** (2014), 7630. URL <http://dx.doi.org/10.1021/nn502445f>
- [69] A. M. Brown; R. Sundararaman; P. Narang; W. A. Goddard; H. A. Atwater. *Nonradiative Plasmon Decay and Hot Carrier Dynamics: Effects of Phonons, Surfaces, and Geometry*. ACS Nano, **10** (2016), 957. URL <http://dx.doi.org/10.1021/acsnano.5b06199>
- [70] J. R. M. Saavedra; A. Asenjo-Garcia; F. J. García de Abajo. *Hot-Electron Dynamics and Thermalization in Small Metallic Nanoparticles*. ACS Photonics, **3** (2016), 1637. URL <http://dx.doi.org/10.1021/acsp Photonics.6b00217>
- [71] L. V. Besteiro; X.-T. Kong; Z. Wang; G. Hartland; A. O. Govorov. *Understanding Hot-Electron Generation and Plasmon Relaxation in Metal Nanocrystals: Quantum and Classical Mechanisms*. ACS Photonics, **4** (2017), 2759. URL <http://dx.doi.org/10.1021/acsp Photonics.7b00751>
- [72] L. Román Castellanos; O. Hess; J. Lischner. *Single plasmon hot carrier generation in metallic nanoparticles*. Communications Physics, **2** (2019), 47. URL <http://dx.doi.org/10.1038/s42005-019-0148-2>
- [73] A. Hoggard; L.-Y. Wang; L. Ma; Y. Fang; G. You; J. Olson; Z. Liu; W.-S. Chang; P. M. Ajayan; S. Link. *Using the Plasmon Linewidth To Calculate the Time and Efficiency of Electron Transfer between Gold Nanorods and Graphene*. ACS Nano, **7** (2013), 11209. URL <http://dx.doi.org/10.1021/nn404985h>
- [74] P. Christopher; M. Moskovits. *Hot Charge Carrier Transmission from Plasmonic Nanostructures*. Annual Review of Physical Chemistry, **68** (2017), 379. URL <http://dx.doi.org/10.1146/annurev-physchem-052516-044948>

- [75] Z. Fang; Z. Liu; Y. Wang; P. M. Ajayan; P. Nordlander; N. J. Halas. *Graphene-antenna sandwich photodetector*. *Nano Letters*, **12** (2012), 3808. URL <http://dx.doi.org/10.1021/nl301774e>
- [76] Z. Xia; P. Li; Y. Wang; T. Song; Q. Zhang; B. Sun. *Solution-Processed Gold Nanorods Integrated with Graphene for Near-Infrared Photodetection via Hot Carrier Injection*. *ACS Applied Materials and Interfaces*, **7** (2015), 24136. URL <http://dx.doi.org/10.1021/acsami.5b07299>
- [77] B. Y. Zheng; H. Zhao; A. Manjavacas; M. McClain; P. Nordlander; N. J. Halas. *Distinguishing between plasmon-induced and photoexcited carriers in a device geometry*. *Nature Communications*, **6** (2015), 7797. URL <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms8797>
- [78] Z. Fang; Y. Wang; Z. Liu; A. Schlather; P. M. Ajayan; F. H. L. Koppens; P. Nordlander; N. J. Halas. *Plasmon-induced doping of graphene*. *ACS Nano*, **6** (2012), 10222. URL <http://dx.doi.org/10.1021/nn304028b>
- [79] Z. Ni; L. Ma; S. Du; Y. Xu; M. Yuan; H. Fang; Z. Wang; M. Xu; D. Li; J. Yang; W. Hu; X. Pi; D. Yang. *Plasmonic Silicon Quantum Dots Enabled High-Sensitivity Ultrabroadband Photodetection of Graphene-Based Hybrid Phototransistors*. *ACS Nano*, **11** (2017), 9854. URL <http://dx.doi.org/10.1021/acsnano.7b03569>
- [80] H. B. Michaelson. *The work function of the elements and its periodicity*. *Journal of Applied Physics*, **48** (1977), 4729. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.323539>
- [81] S. Link; M. A. El-Sayed. *Size and Temperature Dependence of the Plasmon Absorption of Colloidal Gold Nanoparticles*. *The Journal of Physical Chemistry B*, **103** (1999), 4212. URL <http://dx.doi.org/10.1021/jp984796o>
- [82] S. Eustis; M. A. El-Sayed. *Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes*. *Chem. Soc. Rev.*, **35** (2006), 209. URL <http://dx.doi.org/10.1039/B514191E>
- [83] B. Du; L. Lin; W. Liu; S. Zu; Y. Yu; Z. Li; Y. Kang; H. Peng; X. Zhu; Z. Fang. *Plasmonic hot electron tunneling photodetection in vertical Au-graphene hybrid nanostructures*. *Laser & Photonics Reviews*, **11** (2017), 1600148. URL <http://dx.doi.org/10.1002/lpor.201600148>
- [84] S. Suzuki; K. Kanzaki; Y. Homma; S. Y. Fukuba. *Low-acceleration-voltage electron irradiation damage in single-walled carbon nanotubes*. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters*, **43** (2004), 6. URL <http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.43.L1118>

- [85] B. Krauss; T. Lohmann; D. H. Chae; M. Haluska; K. Von Klitzing; J. H. Smet. *Laser-induced disassembly of a graphene single crystal into a nanocrystalline network*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, **79** (2009), 1. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.79.165428>
- [86] D. Teweldebrhan; A. A. Balandin. *Modification of graphene properties due to electron-beam irradiation*. Applied Physics Letters, **94** (2009), 013101. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.3062851>
- [87] J. D. Jones; P. A. Ecton; Y. Mo; J. M. Perez. *Comment on "Modification of graphene properties due to electron-beam irradiation"*[*Appl. Phys. Lett.* *94*, 013101 (2009)]. Applied Physics Letters, **95** (2009), 95. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.3272954>
- [88] D. Teweldebrhan; A. A. Balandin. *Response to "comment on Modification of graphene properties due to electron-beam irradiation"* [*Appl. Phys. Lett.* *95*, 246101 (2009)]. Applied Physics Letters, **95** (2009), 246101. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.3272961>
- [89] J. D. Jones; K. K. Mahajan; W. H. Williams; P. A. Ecton; Y. Mo; J. M. Perez. *Formation of graphane and partially hydrogenated graphene by electron irradiation of adsorbates on graphene*. Carbon, **48** (2010), 2335. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2010.03.010>
- [90] K. Murakami; T. Kadowaki; J.-i. Fujita. *Damage and strain in single-layer graphene induced by very-low-energy electron-beam irradiation*. Applied Physics Letters, **102** (2013), 043111. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.4790388>
- [91] R. C. Walker; T. Shi; E. C. Silva; I. Jovanovic; J. A. Robinson. *Radiation effects on two-dimensional materials*. Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science, **213** (2016), 3065. URL <http://dx.doi.org/10.1002/pssa.201600395>
- [92] S. Botti; L. Mezi; A. Ruffoni; A. Vannozzi; S. Bollanti; F. Flora. *Extreme Ultraviolet Generation of Localized Defects in Single-Layer Graphene: Raman Mapping, Atomic Force Microscopy, and High-Resolution Scanning Electron Microscopy Analysis*. ACS Applied Electronic Materials, **1** (2019), 2560. URL <http://dx.doi.org/10.1021/acsaelm.9b00566>
- [93] M. Z. Iqbal; A. Kumar Singh; M. W. Iqbal; S. Seo; J. Eom. *Effect of e-beam irradiation on graphene layer grown by chemical vapor deposition*. Journal of Applied Physics, **111** (2012), 084307. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.4704197>

- [94] L. Liu; M. Qing; Y. Wang; S. Chen. *Defects in Graphene: Generation, Healing, and Their Effects on the Properties of Graphene: A Review*. Journal of Materials Science and Technology, **31** (2015), 599. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmst.2014.11.019>
- [95] J. H. Chen; W. G. Cullen; C. Jang; M. S. Fuhrer; E. D. Williams. *Defect scattering in graphene*. Physical Review Letters, **102** (2009), 1. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.236805>
- [96] Y. V. Skrypnik; V. M. Loktev. *Electronic properties of graphene with point defects*. Low Temperature Physics, **44** (2018), 1112. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.5060964>
- [97] L. M. Malard; M. A. Pimenta; G. Dresselhaus; M. S. Dresselhaus. *Raman spectroscopy in graphene*. Physics Reports, **473** (2009), 51. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.physrep.2009.02.003>
- [98] H. Terrones; R. Lv; M. Terrones; M. S. Dresselhaus. *The role of defects and doping in 2D graphene sheets and 1D nanoribbons*. Reports on Progress in Physics, **75** (2012). URL <http://dx.doi.org/10.1088/0034-4885/75/6/062501>
- [99] A. C. Ferrari; D. M. Basko. *Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene*. Nature Nanotechnology, **8** (2013), 235. URL <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2013.46>
- [100] R. Beams; L. Gustavo Cançado; L. Novotny. *Raman characterization of defects and dopants in graphene*. Journal of Physics Condensed Matter, **27** (2015). URL <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/27/8/083002>
- [101] N. Bendiab; J. Renard; C. Schwarz; A. Reserbat-Plantey; L. Djévahirdjian; V. Bouchiat; J. Coraux; L. Marty. *Unravelling external perturbation effects on the optical phonon response of graphene*. Journal of Raman Spectroscopy, **49** (2018), 130. URL <http://dx.doi.org/10.1002/jrs.5267>
- [102] A. Mooradian; A. L. McWhorter. *Polarization and intensity of raman scattering from plasmons and phonons in gallium arsenide*. Physical Review Letters, **19** (1967), 849. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.19.849>
- [103] A. Pinczuk; L. Brillson; E. Burstein; E. Anastassakis. *Resonant light scattering by single-particle electronic excitations in n-GaAs*. Physical Review Letters, **27** (1971), 317. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.27.317>

- [104] M. G. Cottam. *Two-magnon Raman scattering in antiferromagnets at finite temperatures*. Solid State Communications, **10** (1972), 99. URL [http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098\(72\)90357-2](http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098(72)90357-2)
- [105] V. G. Ivanov; M. V. Abrashev; N. D. Todorov; V. Tomov; R. P. Nikolova; A. P. Litvinchuk; M. N. Iliev. *Phonon and magnon Raman scattering in CuB₂O₄*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, **88** (2013), 1. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.88.094301>
- [106] O. Kashuba; V. I. Fal'ko. *Signature of electronic excitations in the Raman spectrum of graphene*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, **80** (2009), 4. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.80.241404>
- [107] O. Kashuba; V. I. Fal'ko. *Role of electronic excitations in magneto-Raman spectra of graphene*. New Journal of Physics, **14** (2012). URL <http://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/14/10/105016>
- [108] C. V. Raman; K. S. Krishnan. *A new type of secondary radiation*. Nature, **121** (1928), 501. URL <http://dx.doi.org/10.1038/121501c0>
- [109] C. V. Raman. *A new radiation*. Indian J. Phys., **2** (1928), 387. URL <http://link.springer.com/10.1007/BF03052651>
- [110] B. Di Bartolo; R. C. Powell. *Crystal Symmetry, Lattice Vibrations, and Optical Spectroscopy: A Group Theoretical Approach*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore (2014)
- [111] P. Y. Yu; M. Cardona. *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 4. Auflage (2010). ISBN 978-3-642-00709-5. URL <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-00710-1>
- [112] D. Meschede. *Gerthsen Physik*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 24. überarbeitete Auflage (2010). ISBN 987-3-642-12893-6. URL <http://dx.doi.org/10.1007/987-3-642-12894-3>
- [113] H. Kuzmany. *Solid-State Spectroscopy: An Introduction*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2. Auflage (2009). ISBN 978-3-642-01478-9. URL <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-01479-6>
- [114] R. Loudon. *The Raman effect in crystals*. Advances in Physics, **13** (1964), 423. URL <http://dx.doi.org/10.1080/00018736400101051>

- [115] R. M. Martin; L. M. Falicov. *Resonant Raman scattering*. M. Cardona, Herausgeber, *Light Scattering in Solids I*, 79–145. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1983). URL http://dx.doi.org/10.1007/3-540-11913-2_3
- [116] M. Schwoerer-Böhning; A. T. Macrander; D. A. Arms. *Phonon dispersion of diamond measured by inelastic x-ray scattering*. *Physical Review Letters*, **80** (1998), 5572. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.5572>
- [117] T. Ruf; J. Serrano; M. Cardona; P. Pavone; M. Pabst; M. Krisch; M. D’Astuto; T. Suski; I. Grzegory; M. Leszczynski. *Phonon dispersion curves in wurtzite-structure GaN determined by inelastic X-ray scattering*. *Physical Review Letters*, **86** (2001), 906. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.86.906>
- [118] R. Frisenda; Y. Niu; P. Gant; M. Muñoz; A. Castellanos-Gomez. *Naturally occurring van der Waals materials*. *npj 2D Materials and Applications*, **4** (2020), 1. URL <http://dx.doi.org/10.1038/s41699-020-00172-2>
- [119] H. P. Boehm; R. Setton; E. Stumpp. *International union of pure and applied chemistry inorganic chemistry division commission on high temperature and solid state chemistry* nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds*. *Pure and Applied Chemistry*, **66** (1994), 1893. URL <http://dx.doi.org/10.1351/pac199466091893>
- [120] E. Fitzer; K. H. Köchling; H. P. Boehm; H. Marsh. *Recommended terminology for the description of carbon as a solid*. *Pure and Applied Chemistry*, **67** (1995), 473. URL <http://dx.doi.org/10.1351/pac199567030473>
- [121] M. T. Yin; M. L. Cohen. *Structural theory of graphite and graphitic silicon*. *Physical Review B*, **29** (1984), 6996. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.29.6996>
- [122] L. Brey; H. A. Fertig. *Electronic states of graphene nanoribbons studied with the Dirac equation*. *Physical Review B*, **73** (2006), 235411. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.73.235411>
- [123] L. Brey; H. A. Fertig. *Edge states and the quantized Hall effect in graphene*. *Physical Review B*, **73** (2006), 195408. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.73.195408>
- [124] J. C. Charlier; X. Blase; S. Roche. *Electronic and transport properties of nanotubes*. *Reviews of Modern Physics*, **79** (2007), 677. URL <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.79.677>
- [125] H. P. Boehm; A. Clauss; G. O. Fischer; U. Hofmann. *Das Adsorptionsverhalten sehr dünner*. *Zeitschrift fuer anorganische und allgemeine Chemie*, **316** (1962), 119. URL <http://doi.wiley.com/10.1002/zaac.19623160303>

- [126] H. P. Boehm; A. Clauss. *Duennste Kohlenstoff-Folien*. **46** (1962), 1
- [127] Y. Huang; E. Sutter; N. N. Shi; J. Zheng; T. Yang; D. Englund; H. J. Gao; P. Sutter. *Reliable Exfoliation of Large-Area High-Quality Flakes of Graphene and Other Two-Dimensional Materials*. *ACS Nano*, **9** (2015), 10612. URL <http://dx.doi.org/10.1021/acsnano.5b04258>
- [128] M. Yi; Z. Shen. *A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene*. *Journal of Materials Chemistry A*, **3** (2015), 11700. URL <http://dx.doi.org/10.1039/c5ta00252d>
- [129] Y. Hernandez; V. Nicolosi; M. Lotya; F. M. Blighe; Z. Sun; S. De; I. T. McGovern; B. Holland; M. Byrne; Y. K. Gun'ko; J. J. Boland; P. Niraj; G. Duesberg; S. Krishnamurthy; R. Goodhue; J. Hutchison; V. Scardaci; A. C. Ferrari; J. N. Coleman. *High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite*. *Nature Nanotechnology*, **3** (2008), 563. URL <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2008.215>
- [130] A. Ciesielski; P. Samorì. *Graphene via sonication assisted liquid-phase exfoliation*. *Chemical Society Reviews*, **43** (2014), 381. URL <http://dx.doi.org/10.1039/c3cs60217f>
- [131] L. Chen; Y. Hernandez; X. Feng; K. Müllen. *From nanographene and graphene nanoribbons to graphene sheets: Chemical synthesis*. *Angewandte Chemie - International Edition*, **51** (2012), 7640. URL <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201201084>
- [132] S. Eigler; M. Enzelberger-Heim; S. Grimm; P. Hofmann; W. Kroener; A. Geworski; C. Dotzer; M. Röckert; J. Xiao; C. Papp; O. Lytken; H. P. Steinrück; P. Müller; A. Hirsch. *Wet chemical synthesis of graphene*. *Advanced Materials*, **25** (2013), 3583. URL <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201300155>
- [133] S. Pei; H. M. Cheng. *The reduction of graphene oxide*. *Carbon*, **50** (2012), 3210. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2011.11.010>
- [134] C. K. Chua; M. Pumera. *Chemical reduction of graphene oxide: A synthetic chemistry viewpoint*. *Chemical Society Reviews*, **43** (2014), 291. URL <http://dx.doi.org/10.1039/c3cs60303b>
- [135] J. Park; W. C. Mitchel; L. Grazulis; H. E. Smith; K. G. Eyink; J. J. Boeckl; D. H. Tomich; S. D. Paclay; J. E. Hoelscher. *Epitaxial graphene growth by Carbon Molecular Beam Epitaxy (CMBE)*. *Advanced Materials*, **22** (2010), 4140. URL <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201000756>

- [136] E. Moreau; F. J. Ferrer; D. Vignaud; S. Godey; X. Wallart. *Graphene growth by molecular beam epitaxy using a solid carbon source*. Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science, **207** (2010), 300. URL <http://dx.doi.org/10.1002/pssa.200982412>
- [137] J. M. Garcia; U. Wurstbauer; A. Levy; L. N. Pfeiffer; A. Pinczuk; A. S. Plaut; L. Wang; C. R. Dean; R. Buizza; A. M. Van Der Zande; J. Hone; K. Watanabe; T. Taniguchi. *Graphene growth on h-BN by molecular beam epitaxy*. Solid State Communications, **152** (2012), 975. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2012.04.005>
- [138] C. Mattevi; H. Kim; M. Chhowalla. *A review of chemical vapour deposition of graphene on copper*. Journal of Materials Chemistry, **21** (2011), 3324. URL <http://dx.doi.org/10.1039/c0jm02126a>
- [139] Y. Zhang; L. Zhang; C. Zhou. *Review of Chemical Vapor Deposition of Graphene and Related Applications*. Accounts of Chemical Research, **46** (2013), 2329. URL <http://dx.doi.org/10.1021/ar300203n>
- [140] C. M. Seah; S. P. Chai; A. R. Mohamed. *Mechanisms of graphene growth by chemical vapour deposition on transition metals*. Carbon, **70** (2014), 1. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2013.12.073>
- [141] S. Bae; H. Kim; Y. Lee; X. Xu; J. S. Park; Y. Zheng; J. Balakrishnan; T. Lei; H. Ri Kim; Y. I. Song; Y. J. Kim; K. S. Kim; B. Özyilmaz; J. H. Ahn; B. H. Hong; S. Iijima. *Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes*. Nature Nanotechnology, **5** (2010), 574. URL <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2010.132>
- [142] P. R. Wallace. *The Band Theory of Graphite*. Physical Review, **71** (1947), 622. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.71.622>
- [143] I. Meric; M. Y. Han; A. F. Young; B. Özyilmaz; P. Kim; K. L. Shepard. *Current saturation in zero-bandgap, top-gated graphene field-effect transistors*. Nature Nanotechnology, **3** (2008), 654. URL <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2008.268>
- [144] A. H. MacDonald. *Quantized Hall conductance in a relativistic two-dimensional electron gas*. Physical Review B, **28** (1983), 2235. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.28.2235>
- [145] Y. Zhang; Y. W. Tan; H. L. Stormer; P. Kim. *Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene*. Nature, **438** (2005), 201. URL <http://dx.doi.org/10.1038/nature04235>

- [146] K. S. Novoselov; E. McCann; S. V. Morozov; V. I. Fal'ko; M. I. Katsnelson; U. Zeitler; D. Jiang; F. Schedin; A. K. Geim. *Unconventional quantum Hall effect and Berry's phase of 2π in bilayer graphene*. Nature Physics, **2** (2006), 177. URL <http://dx.doi.org/10.1038/nphys245>
- [147] S. Reich; J. Maultzsch; C. Thomsen; P. Ordejón. *Tight-binding description of graphene*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, **66** (2002), 354121. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.66.035412>
- [148] A. Bostwick; T. Ohta; J. L. McChesney; T. Seyller; K. Horn; E. Rotenberg. *Renormalization of graphene bands by many-body interactions*. Solid State Communications, **143** (2007), 63. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2007.04.034>
- [149] D. C. Elias; R. V. Gorbachev; A. S. Mayorov; S. V. Morozov; A. A. Zhukov; P. Blake; L. A. Ponomarenko; I. V. Grigorieva; K. S. Novoselov; F. Guinea; A. K. Geim. *Dirac cones reshaped by interaction effects in suspended graphene*. Nature Physics, **7** (2011), 701. URL <http://dx.doi.org/10.1038/nphys2049>
- [150] A. Grüneis; C. Attaccalite; T. Pichler; V. Zabolotnyy; H. Shiozawa; S. L. Molodtsov; D. Inosov; A. Koitzsch; M. Knupfer; J. Schiessling; R. Follath; R. Weber; P. Rudolf; L. Wirtz; A. Rubio. *Electron-electron correlation in graphite: A combined angle-resolved photoemission and first-principles study*. Physical Review Letters, **100** (2008), 1. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.037601>
- [151] P. E. Trevisanutto; C. Giorgetti; L. Reining; M. Ladisa; V. Olevano. *Ab Initio GW many-body effects in graphene*. Physical Review Letters, **101** (2008), 1. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.226405>
- [152] M. S. Dresselhaus; G. Dresselhaus; A. Jorio. *Group Theory: Application to the Physics of Condensed Matter*. Springer, Berlin-Heidelberg (2008). ISBN 978-3-540-32897-1. URL <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-32899-8>
- [153] C. N. Rao; A. K. Sood; K. S. Subrahmanyam; A. Govindaraj. *Graphene: The new two-dimensional nanomaterial*. Angewandte Chemie - International Edition, **48** (2009), 7752. URL <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200901678>
- [154] R. J. Nemanich; G. Lucovsky; S. A. Solin. *Infrared active optical vibrations of graphite*. Solid State Communications, **23** (1977), 117. URL [http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098\(77\)90663-9](http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098(77)90663-9)
- [155] S. Reich; C. Thomsen. *Raman spectroscopy of graphite*. Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, **362** (2004), 2271. URL <http://dx.doi.org/10.1098/rsta.2004.1454>

- [156] J. A. Yan; W. Y. Ruan; M. Y. Chou. *Phonon dispersions and vibrational properties of monolayer, bilayer, and trilayer graphene: Density-functional perturbation theory*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, **77** (2008), 1. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.77.125401>
- [157] T. Ando. *Anomaly of optical phonon in monolayer graphene*. Journal of the Physical Society of Japan, **75** (2006), 1. URL <http://dx.doi.org/10.1143/JPSJ.75.124701>
- [158] A. H. Castro Neto. *Graphene: Phonons behaving badly*. Nature Materials, **6** (2007), 176. URL <http://dx.doi.org/10.1038/nmat1851>
- [159] A. H. Castro Neto; F. Guinea. *Electron-phonon coupling and Raman spectroscopy in graphene*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, **75** (2007). URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.75.045404>
- [160] F. Giustino. *Electron-phonon interactions from first principles*. Reviews of Modern Physics, **89** (2017), 1. URL <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.89.015003>
- [161] W. Kohn. *Image of the fermi surface in the vibration spectrum of a metal*. Physical Review Letters, **2** (1959), 393. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.2.393>
- [162] S. Piscanec; M. Lazzeri; F. Mauri; A. C. Ferrari; J. Robertson. *Kohn anomalies and electron-phonon interactions in graphite*. Physical Review Letters, **93** (2004), 1. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.185503>
- [163] S. Piscanec; M. Lazzeri; A. C. Ferrari; F. Mauri; J. Robertson. *Kohn Anomalies in Graphite and Nanotubes*. MRS Proceedings, **858** (2004), HH7.4. URL <http://dx.doi.org/10.1557/PROC-858-HH7.4>
- [164] M. Lazzeri; C. Attaccalite; L. Wirtz; F. Mauri. *Impact of the electron-electron correlation on phonon dispersion: Failure of LDA and GGA DFT functionals in graphene and graphite*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, **78** (2008), 8. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.78.081406>
- [165] R. Narula; S. Reich. *Graphene band structure and its 2 D Raman mode*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, **90** (2014), 1. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.90.085407>
- [166] A. C. Ferrari; J. Robertson. *Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon*. Phys. Rev. B, **61** (2000), 14 295

- [167] A. C. Ferrari; J. C. Meyer; V. Scardaci; C. Casiraghi; M. Lazzeri; F. Mauri; S. Piscanec; D. Jiang; K. S. Novoselov; S. Roth; A. K. Geim. *Raman spectrum of graphene and graphene layers*. Physical Review Letters, **97** (2006), 1. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.187401>
- [168] D. M. Basko. *Calculation of the Raman G peak intensity in monolayer graphene: role of Ward identities*. New Journal of Physics, **11** (2009). URL <http://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/11/9/095011>
- [169] S. Reichardt; L. Wirtz. *Ab initio calculation of the G peak intensity of graphene: Laser-energy and Fermi-energy dependence and importance of quantum interference effects*. Physical Review B, **95** (2017), 1. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.95.195422>
- [170] C. F. Chen; C. H. Park; B. W. Boudouris; J. Horng; B. Geng; C. Girit; A. Zettl; M. F. Crommie; R. A. Segalman; S. G. Louie; F. Wang. *Controlling inelastic light scattering quantum pathways in graphene*. Nature, **471** (2011), 617. URL <http://dx.doi.org/10.1038/nature09866>
- [171] E. H. Hasdeo; A. R. Nugraha; M. S. Dresselhaus; R. Saito. *Fermi energy dependence of first- and second-order Raman spectra in graphene: Kohn anomaly and quantum interference effect*. Physical Review B, **94** (2016), 1. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.94.075104>
- [172] U. Fano. *Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts*. Physical Review, **124** (1961), 1866. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.124.1866>
- [173] H. Farhat; S. Berciaud; M. Kalbac; R. Saito; T. F. Heinz; M. S. Dresselhaus; J. Kong. *Observation of electronic raman scattering in metallic carbon nanotubes*. Physical Review Letters, **107** (2011), 15. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.157401>
- [174] E. H. Hasdeo; A. R. Nugraha; M. S. Dresselhaus; R. Saito. *Breit-Wigner-Fano line shapes in Raman spectra of graphene*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, **90** (2014), 1. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.90.245140>
- [175] D. Inukai; T. Koyama; K. Kawahara; H. Ago; H. Kishida. *Electronic States of Electrochemically Doped Single-Layer Graphene Probed through Fano Resonance Effects in Raman Scattering*. Journal of Physical Chemistry C, **124** (2020), 26428. URL <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c06566>

- [176] D. Yoon; D. Jeong; H. J. Lee; R. Saito; Y. W. Son; H. C. Lee; H. Cheong. *Fano resonance in Raman scattering of graphene*. Carbon, **61** (2013), 373. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2013.05.019>
- [177] A. C. Ferrari. *Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects*. Solid State Communications, **143** (2007), 47. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2007.03.052>
- [178] R. Vidano; D. B. Fischbach. *New Lines in the Raman Spectra of Carbons and Graphite*. Journal of the American Ceramic Society, **61** (1978), 13. URL <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1978.tb09219.x>
- [179] A. V. Baranov; A. N. Bekhterev; Y. S. Bobovich; V. I. Petrov. *Interpretation of certain characteristics in Raman spectra of graphite and glassy carbon*. Opt. Spektrosk, **62** (1987), 1036
- [180] M. Endo; M. A. Pimenta. *Origin of dispersive effects of the raman d band in carbon materials*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, **59** (1999), R6585. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.59.R6585>
- [181] C. Thomsen; S. Reich. *Double resonant raman scattering in graphite*. Physical Review Letters, **85** (2000), 5214. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.5214>
- [182] R. Saito; A. Jorio; A. G. Souza Filho; G. Dresselhaus; M. S. Dresselhaus; M. A. Pimenta. *Probing Phonon Dispersion Relations of Graphite by Double Resonance Raman Scattering*. Physical Review Letters, **88** (2001), 027401. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.88.027401>
- [183] J. Maultzsch; S. Reich; C. Thomsen. *Double-resonant Raman scattering in graphite: Interference effects, selection rules, and phonon dispersion*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, **70** (2004), 1. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.70.155403>
- [184] P. Venezuela; M. Lazzeri; F. Mauri. *Theory of double-resonant Raman spectra in graphene: Intensity and line shape of defect-induced and two-phonon bands*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, **84** (2011), 1. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.84.035433>
- [185] R. Vidano; D. Fischbach; L. Willis; T. Loehr. *Observation of Raman band shifting with excitation wavelength for carbons and graphites*. Solid State Communications, **39** (1981), 341. URL [http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098\(81\)90686-4](http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098(81)90686-4)

- [186] I. Pócsik; M. Hundhausen; M. Koós; L. Ley. *Origin of the D peak in the Raman spectrum of microcrystalline graphite*. Journal of Non-Crystalline Solids, **227-230** (1998), 1083. URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3093\(98\)00349-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3093(98)00349-4)
- [187] M. A. Pimenta; G. Dresselhaus; M. S. Dresselhaus; L. G. Cançado; A. Jorio; R. Saito. *Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy*. Phys. Chem. Chem. Phys., **9** (2007), 1276. URL <http://dx.doi.org/10.1039/B613962K>
- [188] D. M. Basko. *Theory of resonant multiphonon Raman scattering in graphene*. Physical Review B, **78** (2008), 125418. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.78.125418>
- [189] D. M. Basko. *Effect of inelastic collisions on multiphonon Raman scattering in graphene*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, **76** (2007), 1. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.76.081405>
- [190] S. Berciaud; X. Li; H. Htoon; L. E. Brus; S. K. Doorn; T. F. Heinz. *Intrinsic line shape of the Raman 2D-mode in freestanding graphene monolayers*. Nano Letters, **13** (2013), 3517. URL <http://dx.doi.org/10.1021/nl400917e>
- [191] X. Wang; J. W. Christopher; A. K. Swan. *2D Raman band splitting in graphene: Charge screening and lifting of the K-point Kohn anomaly*. Scientific Reports, **7** (2017), 1. URL <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-017-13769-3>
- [192] R. Narula; N. Bonini; N. Marzari; S. Reich. *Dominant phonon wavevectors of the 2D Raman mode of graphene*. Physica Status Solidi (B) Basic Research, **248** (2011), 2635. URL <http://dx.doi.org/10.1002/pssb.201100510>
- [193] E. J. Heller; Y. Yang; L. Kocia; W. Chen; S. Fang; M. Borunda; E. Kaxiras. *Theory of Graphene Raman Scattering*. ACS Nano, **10** (2016), 2803. URL <http://dx.doi.org/10.1021/acsnano.5b07676>
- [194] J. Yan; Y. Zhang; P. Kim; A. Pinczuk. *Electric field effect tuning of electron-phonon coupling in graphene*. Physical Review Letters, **98** (2007), 166802. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.166802>
- [195] C. Stampfer; F. Molitor; D. Graf; K. Ensslin; A. Jungen; C. Hierold; L. Wirtz. *Raman imaging of doping domains in graphene on SiO₂*. Applied Physics Letters, **91** (2007), 24. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.2816262>
- [196] S. Pisana; M. Lazzeri; C. Casiraghi; K. S. Novoselov; A. K. Geim; A. C. Ferrari; F. Mauri. *Breakdown of the adiabatic Born-Oppenheimer approximation in graphene*. Nature Materials, **6** (2007), 198. URL <http://dx.doi.org/10.1038/nmat1846>

- [197] A. Das; S. Pisana; B. Chakraborty; S. Piscanec; S. K. Saha; U. V. Waghmare; K. S. Novoselov; H. R. Krishnamurthy; A. K. Geim; A. C. Ferrari; A. K. Sood. *Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor*. Nature Nanotechnology, **3** (2008), 210. URL <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2008.67>
- [198] L. Pietronero; S. Strässler. *Bond-Length Change as a Tool to Determine Charge Transfer and Electron-Phonon Coupling in Graphite Intercalation Compounds*. Physical Review Letters, **47** (1981), 593. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.47.593>
- [199] M. Lazzeri; F. Mauri. *Nonadiabatic Kohn anomaly in a doped graphene monolayer*. Physical Review Letters, **97** (2006), 266407. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.266407>
- [200] J. Liu; Q. Li; Y. Zou; Q. Qian; Y. Jin; G. Li; K. Jiang; S. Fan. *The dependence of graphene Raman D-band on carrier density*. Nano Letters, **13** (2013), 6170. URL <http://dx.doi.org/10.1021/nl4035048>
- [201] M. Bruna; A. K. Ott; M. Ijäs; D. Yoon; U. Sassi; A. C. Ferrari. *Doping dependence of the Raman spectrum of defected graphene*. ACS Nano, **8** (2014), 7432. URL <http://dx.doi.org/10.1021/nn502676g>
- [202] P. T. Araujo; D. L. Mafrá; K. Sato; R. Saito; J. Kong; M. S. Dresselhaus. *Phonon self-energy corrections to nonzero wave-vector phonon modes in single-layer graphene*. Physical Review Letters, **109** (2012), 1. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.046801>
- [203] K. I. Sasaki; K. Kato; Y. Tokura; S. Suzuki; T. Sogawa. *Decay and frequency shift of both intervalley and intravalley phonons in graphene: Dirac-cone migration*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, **86** (2012), 1. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.86.201403>
- [204] C. Attaccalite; A. Rubio. *Fermi velocity renormalization in doped graphene*. Physica Status Solidi (B) Basic Research, **246** (2009), 2523. URL <http://dx.doi.org/10.1002/pssb.200982335>
- [205] C. Attaccalite; L. Wirtz; M. Lazzeri; F. Mauri; A. Rubio. *Doped graphene as tunable electron-phonon coupling material*. Nano Letters, **10** (2010), 1172. URL <http://dx.doi.org/10.1021/nl9034626>
- [206] J. Chae; S. Jung; A. F. Young; C. R. Dean; L. Wang; Y. Gao; K. Watanabe; T. Taniguchi; J. Hone; K. L. Shepard; P. Kim; N. B. Zhitenev; J. A. Stroscio. *Renormalization of the*

- graphene dispersion velocity determined from scanning tunneling spectroscopy*. Physical Review Letters, **109** (2012), 1. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.116802>
- [207] G. L. Yu; R. Jalil; B. Belle; A. S. Mayorov; P. Blake; F. Schedin; S. V. Morozov; L. A. Ponomarenko; F. Chiappini; S. Wiedmann; U. Zeitler; M. I. Katsnelson; A. K. Geim; K. S. Novoselov; D. C. Elias. *Interaction phenomena in graphene seen through quantum capacitance*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, **110** (2013), 3282. URL <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.1300599110>
- [208] D. A. Siegel; C. H. Park; C. Hwang; J. Deslippe; A. V. Fedorov; S. G. Louie; A. Lanzara. *Many-body interactions in quasi-freestanding graphene*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, **108** (2011), 11365. URL <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.1100242108>
- [209] M. Kalbac; A. Reina-Cecco; H. Farhat; J. Kong; L. Kavan; M. S. Dresselhaus. *The influence of strong electron and hole doping on the Raman intensity of chemical vapor-deposition graphene*. ACS Nano, **4** (2010), 6055. URL <http://dx.doi.org/10.1021/nn1010914>
- [210] A. C. Ferrari; D. M. Basko. *Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene*. Nature Nanotechnology, **8** (2013), 235. URL <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2013.46>
- [211] P. Blake; R. Yang; S. V. Morozov; F. Schedin; L. A. Ponomarenko; A. A. Zhukov; R. R. Nair; I. V. Grigorieva; K. S. Novoselov; A. K. Geim. *Influence of metal contacts and charge inhomogeneity on transport properties of graphene near the neutrality point*. Solid State Communications, **149** (2009), 1068. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2009.02.039>
- [212] W. X. Wang; S. H. Liang; T. Yu; D. H. Li; Y. B. Li; X. F. Han. *The study of interaction between graphene and metals by Raman spectroscopy*. Journal of Applied Physics, **109** (2011), 1. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.3536670>
- [213] X. Shen; H. Wang; T. Yu. *How do the electron beam writing and metal deposition affect the properties of graphene during device fabrication?* Nanoscale, **5** (2013), 3352. URL <http://dx.doi.org/10.1039/c3nr33460k>
- [214] P. A. Khomyakov; G. Giovannetti; P. C. Rusu; G. Brocks; J. Van Den Brink; P. J. Kelly. *First-principles study of the interaction and charge transfer between graphene and metals*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, **79** (2009), 1. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.79.195425>

- [215] F. Schedin; A. K. Geim; S. V. Morozov; E. W. Hill; P. Blake; M. I. Katsnelson; K. S. Novoselov. *Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene*. Nature Materials, **6** (2007), 652. URL <http://dx.doi.org/10.1038/nmat1967>
- [216] S. Adam; E. H. Hwang; V. M. Galitski; S. Das Sarma. *A self-consistent theory for graphene transport*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, **104** (2007), 18392. URL <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.0704772104>
- [217] K. M. Burson; W. G. Cullen; S. Adam; C. R. Dean; K. Watanabe; T. Taniguchi; P. Kim; M. S. Fuhrer. *Direct imaging of charged impurity density in common graphene substrates*. Nano Letters, **13** (2013), 3576. URL <http://dx.doi.org/10.1021/nl4012529>
- [218] M. Jablan; M. Soljačić; H. Buljan. *Unconventional plasmon-phonon coupling in graphene*. Physical Review B, **83** (2011), 161409. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.83.161409>
- [219] A. Politano; V. Formoso; G. Chiarello. *Evidence of composite plasmon-phonon modes in the electronic response of epitaxial graphene*. Journal of Physics Condensed Matter, **25** (2013), 345303. URL <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/25/34/345303>
- [220] A. Politano. *Spectroscopic Investigations of Phonons in Epitaxial Graphene*. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, **42** (2017), 99. URL <http://dx.doi.org/10.1080/10408436.2016.1138852>
- [221] A. Mooradian; G. B. Wright. *Observation of the Interaction of Plasmons with Longitudinal Optical Phonons in GaAs*. Physical Review Letters, **16** (1966), 999. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.16.999>
- [222] W. K. Tse; B. Y. K. Hu; S. Das Sarma. *Chirality-induced dynamic kohn anomalies in graphene*. Physical Review Letters, **101** (2008), 066401. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.066401>
- [223] L. Ju; B. Geng; J. Horng; C. Girit; M. Martin; Z. Hao; H. A. Bechtel; X. Liang; A. Zettl; Y. R. Shen; F. Wang. *Graphene plasmonics for tunable terahertz metamaterials*. Nature Nanotechnology, **6** (2011), 630. URL <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2011.146>
- [224] F. H. Koppens; D. E. Chang; F. J. García De Abajo. *Graphene plasmonics: A platform for strong light-matter interactions*. Nano Letters, **11** (2011), 3370. URL <http://dx.doi.org/10.1021/nl201771h>
- [225] A. N. Grigorenko; M. Polini; K. S. Novoselov. *Graphene plasmonics*. Nature Photonics, **6** (2012), 749. URL <http://dx.doi.org/10.1038/nphoton.2012.262>

- [226] X. Luo; T. Qiu; W. Lu; Z. Ni. *Plasmons in graphene: Recent progress and applications*. Materials Science and Engineering: R: Reports, **74** (2013), 351. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.mser.2013.09.001>
- [227] Y. Liu; R. F. Willis. *Plasmon-phonon Strongly-Coupled Mode in Epitaxial Graphene*. (2009), 1. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.81.081406>
- [228] E. H. Hwang; R. Sensarma; S. D. Sarma. *Plasmon-phonon coupling in graphene*. Phys. Rev. B, **82** (2010), 195406. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.82.195406>
- [229] H. Yan; T. Low; W. Zhu; Y. Wu; M. Freitag; X. Li; F. Guinea; P. Avouris; F. Xia. *Damping pathways of mid-infrared plasmons in graphene nanostructures*. Nature Photonics, **7** (2013), 394. URL <http://dx.doi.org/10.1038/nphoton.2013.57>
- [230] S. Ahn; E. H. Hwang; H. Min. *Inelastic carrier lifetime in a coupled graphene/electron-phonon system: Role of plasmon-phonon coupling*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, **90** (2014), 1. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.90.245436>
- [231] W. G. Aulbur; L. Jönsson; J. W. Wilkins. *Quasiparticle Calculations in Solids. Solid State Physics - Advances in Research and Applications*, Band 54, 1–218 (2000). URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0081-1947\(08\)60248-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0081-1947(08)60248-9)
- [232] C. Jang; S. Adam; J. H. Chen; E. D. Williams; S. Das Sarma; M. S. Fuhrer. *Tuning the effective fine structure constant in graphene: Opposing effects of dielectric screening on short- and long-range potential scattering*. Physical Review Letters, **101** (2008), 1. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.146805>
- [233] T. Stauber; P. Parida; M. Trushin; M. V. Ulybyshev; D. L. Boyda; J. Schliemann. *Interacting Electrons in Graphene: Fermi Velocity Renormalization and Optical Response*. Physical Review Letters, **118** (2017), 1. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.118.266801>
- [234] P. R. Whelan; Q. Shen; B. Zhou; I. G. Serrano; M. V. Kamalakar; D. M. MacKenzie; J. Ji; D. Huang; H. Shi; D. Luo; M. Wang; R. S. Ruoff; A. P. Jauho; P. U. Jepsen; P. Bøggild; J. M. Caridad. *Fermi velocity renormalization in graphene probed by terahertz time-domain spectroscopy*. 2D Materials, **7** (2020). URL <http://dx.doi.org/10.1088/2053-1583/ab81b0>
- [235] C. Hwang; D. A. Siegel; S. K. Mo; W. Regan; A. Ismach; Y. Zhang; A. Zettl; A. Lanzara. *Fermi velocity engineering in graphene by substrate modification*. Scientific Reports, **2** (2012), 2. URL <http://dx.doi.org/10.1038/srep00590>

- [236] C. Faugeras; S. Berciaud; P. Leszczynski; Y. Henni; K. Nogajewski; M. Orlita; T. Taniguchi; K. Watanabe; C. Forsythe; P. Kim; R. Jalil; A. K. Geim; D. M. Basko; M. Potemski. *Landau level spectroscopy of electron-electron interactions in graphene*. Physical Review Letters, **114** (2015), 1. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.114.126804>
- [237] Z. Ni; Y. Wang; T. Yu; Y. You; Z. Shen. *Reduction of Fermi velocity in folded graphene observed by resonance Raman spectroscopy*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, **77** (2008), 1. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.77.235403>
- [238] L. Wang; Z. Chen; C. R. Dean; T. Taniguchi; K. Watanabe; L. E. Brus; J. Hone. *Negligible Environmental Sensitivity of Graphene in a Hexagonal Boron Nitride/Graphene/h-BN Sandwich Structure*. ACS Nano, **6** (2012), 9314. URL <http://dx.doi.org/10.1021/nn304004s>
- [239] K. G. Zhou; F. Withers; Y. Cao; S. Hu; G. Yu; C. Casiraghi. *Raman modes of MoS₂ used as fingerprint of van der Waals interactions in 2-D crystal-based heterostructures*. ACS Nano, **8** (2014), 9914. URL <http://dx.doi.org/10.1021/nn5042703>
- [240] G. Ahn; H. R. Kim; T. Y. Ko; K. Choi; K. Watanabe; T. Taniguchi; B. H. Hong; S. Ryu. *Optical probing of the electronic interaction between graphene and hexagonal boron nitride*. ACS Nano, **7** (2013), 1533. URL <http://dx.doi.org/10.1021/nn305306n>
- [241] F. Forster; A. Molina-Sanchez; S. Engels; A. Epping; K. Watanabe; T. Taniguchi; L. Wirtz; C. Stampfer. *Dielectric screening of the Kohn anomaly of graphene on hexagonal boron nitride*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, **88** (2013), 1. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.88.085419>
- [242] R. Zhou; S. Yasuda; H. Minamimoto; K. Murakoshi. *Sensitive Raman probe of electronic interactions between monolayer graphene and substrate under electrochemical potential control*. ACS Omega, **3** (2018), 2322. URL <http://dx.doi.org/10.1021/acsomega.7b01928>
- [243] L. Banszerus; H. Janssen; M. Otto; A. Epping; T. Taniguchi; K. Watanabe; B. Beschoten; D. Neumaier; C. Stampfer. *Identifying suitable substrates for high-quality graphene-based heterostructures*. 2D Materials, **4** (2017). URL <http://dx.doi.org/10.1088/2053-1583/aa5b0f>
- [244] A. Allard; L. Wirtz. *Graphene on metallic substrates: Suppression of the Kohn Anomalies in the phonon dispersion*. Nano Letters, **10** (2010), 4335. URL <http://dx.doi.org/10.1021/nl101657v>

- [245] E. Starodub; A. Bostwick; L. Moreschini; S. Nie; F. E. Gabaly; K. F. McCarty; E. Rotenberg. *In-plane orientation effects on the electronic structure, stability, and Raman scattering of monolayer graphene on Ir(111)*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, **83** (2011), 1. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.83.125428>
- [246] D. Y. Usachov; V. Y. Davydov; V. S. Levitskii; V. O. Shevelev; D. Marchenko; B. V. Senkovskiy; O. Y. Vilkov; A. G. Rybkin; L. V. Yashina; E. V. Chulkov; I. Y. Sklyadneva; R. Heid; K. P. Bohnen; C. Laubschat; D. V. Vyalikh. *Raman Spectroscopy of Lattice-Matched Graphene on Strongly Interacting Metal Surfaces*. ACS Nano, **11** (2017), 6336. URL <http://dx.doi.org/10.1021/acsnano.7b02686>
- [247] J. F. Nye. *Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices*. Oxford University Press Inc., New York (1985). ISBN 978-0-19-851165-6
- [248] O. Frank; J. Vejpravova; V. Holy; L. Kavan; M. Kalbac. *Interaction between graphene and copper substrate: The role of lattice orientation*. Carbon, **68** (2014), 440. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2013.11.020>
- [249] M. Ishigami; J. H. Chen; W. G. Cullen; M. S. Fuhrer; E. D. Williams. *Atomic structure of graphene on SiO₂*. Nano Letters, **7** (2007), 1643. URL <http://dx.doi.org/10.1021/nl070613a>
- [250] M. L. Teague; A. P. Lai; J. Velasco; C. R. Hughes; A. D. Beyer; M. W. Bockrath; C. N. Lau; N. C. Yeh. *Evidence for strain-induced local conductance modulations in single-layer graphene on SiO₂*. Nano Letters, **9** (2009), 2542. URL <http://dx.doi.org/10.1021/nl9005657>
- [251] V. Geringer; M. Liebmann; T. Echtermeyer; S. Runte; M. Schmidt; R. Rückamp; M. C. Lemme; M. Morgenstern. *Intrinsic and extrinsic corrugation of monolayer graphene deposited on SiO₂*. Physical Review Letters, **102** (2009), 1. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.076102>
- [252] V. M. Pereira; A. H. Castro Neto. *Strain Engineering of Graphene's Electronic Structure*. Physical Review Letters, **103** (2009), 1. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.046801>
- [253] F. M. Pellegrino; G. G. Angilella; R. Pucci. *Strain effect on the optical conductivity of graphene*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, **81** (2010), 1. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.81.035411>

- [254] L. Tapasztó; T. Dumitrica; S. J. Kim; P. Nemes-Incze; C. Hwang; L. P. Biró. *Breakdown of continuum mechanics for nanometre-wavelength rippling of graphene*. *Nature Physics*, **8** (2012), 739. URL <http://dx.doi.org/10.1038/nphys2389>
- [255] G. X. Ni; H. Z. Yang; W. Ji; S. J. Baeck; C. T. Toh; J. H. Ahn; V. M. Pereira; B. Özyilmaz. *Tuning optical conductivity of large-scale CVD graphene by strain engineering*. *Advanced Materials*, **26** (2014), 1081. URL <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201304156>
- [256] C. Si; Z. Sun; F. Liu. *Strain engineering of graphene: A review*. *Nanoscale*, **8** (2016), 3207. URL <http://dx.doi.org/10.1039/c5nr07755a>
- [257] P. Nemes-Incze; G. Kukucska; J. Koltai; J. Kürti; C. Hwang; L. Tapasztó; L. P. Biró. *Preparing local strain patterns in graphene by atomic force microscope based indentation*. *Scientific Reports*, **7** (2017), 1. URL <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-017-03332-5>
- [258] A. Jorio; R. Saito; G. Dresselhaus; M. S. Dresselhaus. *Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems*. WILEY-VCH Verlag, Weinheim (2011). ISBN 978-3-527-40811-5
- [259] S. Ganesan; A. Maradudin; J. Oitmaa. *A lattice theory of morphic effects in crystals of the diamond structure*. *Annals of Physics*, **56** (1970), 556. URL [http://dx.doi.org/10.1016/0003-4916\(70\)90029-1](http://dx.doi.org/10.1016/0003-4916(70)90029-1)
- [260] F. Cerdeira; C. J. Buchenauer; F. H. Pollak; M. Cardona. *Stress-induced shifts of first-order Raman frequencies of diamond- and zinc-blende-type semiconductors*. *Physical Review B*, **5** (1972), 580. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.5.580>
- [261] S. Reich; H. Jantoljak; C. Thomsen. *Shear strain in carbon nanotubes under hydrostatic pressure*. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, **61** (2000), R13389. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.61.R13389>
- [262] N. S. Mueller; S. Heeg; M. P. Alvarez; P. Kusch; S. Wasserroth; N. Clark; F. Schedin; J. Parthenios; K. Papagelis; C. Galiotis; M. Kalbáč; A. Vijayaraghavan; U. Huebner; R. Gorbachev; O. Frank; S. Reich. *Evaluating arbitrary strain configurations and doping in graphene with Raman spectroscopy*. *2D Materials*, **5** (2017), 015016. URL <http://dx.doi.org/10.1088/2053-1583/aa90b3>
- [263] C. Thomsen; S. Reich; P. Ordejón. *Ab initio determination of the phonon deformation potentials of graphene*. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, **65** (2002), 1. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.65.073403>

- [264] T. M. Mohiuddin; A. Lombardo; R. R. Nair; A. Bonetti; G. Savini; R. Jalil; N. Bonini; D. M. Basko; C. Galiotis; N. Marzari; K. S. Novoselov; A. K. Geim; A. C. Ferrari. *Uniaxial strain in graphene by Raman spectroscopy: G peak splitting, Grüneisen parameters, and sample orientation*. Physical Review B, **79** (2009), 1. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.79.205433>
- [265] M. Huang; H. Yan; C. Chen; D. Song; T. F. Heinz; J. Hone. *Phonon softening and crystallographic orientation of strained graphene studied by Raman spectroscopy*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, **106** (2009), 7304. URL <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.0811754106>
- [266] S. M. Choi; S. H. Jhi; Y. W. Son. *Effects of strain on electronic properties of graphene*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, **81** (2010), 23. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.81.081407>
- [267] M. Mohr; K. Papagelis; J. Maultzsch; C. Thomsen. *Two-dimensional electronic and vibrational band structure of uniaxially strained graphene from ab initio calculations*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, **80** (2009), 1. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.80.205410>
- [268] R. Narula; N. Bonini; N. Marzari; S. Reich. *Dominant phonon wave vectors and strain-induced splitting of the 2D Raman mode of graphene*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, **85** (2012), 1. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.85.115451>
- [269] D. Yoon; Y. W. Son; H. Cheong. *Strain-dependent splitting of the double-resonance raman scattering band in graphene*. Physical Review Letters, **106** (2011), 1. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.155502>
- [270] O. Frank; M. Mohr; J. Maultzsch; C. Thomsen; I. Riaz; R. Jalil; K. S. Novoselov; G. Tsoukleri; J. Parthenios; K. Papagelis; L. Kavan; C. Galiotis. *Raman 2D-band splitting in graphene: Theory and experiment*. ACS Nano, **5** (2011), 2231. URL <http://dx.doi.org/10.1021/nn103493g>
- [271] M. Huang; H. Yan; T. F. Heinz; J. Hone. *Probing strain-induced electronic structure change in graphene by Raman spectroscopy*. Nano Letters, **10** (2010), 4074. URL <http://dx.doi.org/10.1021/nl102123c>
- [272] R. A. Cowley. *Anharmonic crystals*. Reports on Progress in Physics, **31** (1968), 303. URL <http://dx.doi.org/10.1088/0034-4885/31/1/303>

- [273] C. Postmus; J. R. Ferraro; S. S. Mitra. *Pressure Dependence of Infrared Eigenfrequencies of KCl and KBr*. Physical Review, **174** (1968), 983. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.174.983>
- [274] J. Menéndez; M. Cardona. *Temperature dependence of the first-order Raman scattering by phonons in Si, Ge, and α -Sn: Anharmonic effects*. Physical Review B, **29** (1984), 2051. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.29.2051>
- [275] T. H. Barron; J. G. Collins; G. K. White. *Thermal expansion of solids at low temperatures*. Advances in Physics, **29** (1980), 609. URL <http://dx.doi.org/10.1080/00018738000101426>
- [276] N. Mounet; N. Marzari. *First-principles determination of the structural, vibrational and thermodynamic properties of diamond, graphite, and derivatives*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, **71** (2005), 1. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.71.205214>
- [277] M. Balkanski; R. F. Wallis; E. Haro. *Anharmonic effects in light scattering due to optical phonons in silicon*. Physical Review B, **28** (1983), 1928. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.28.1928>
- [278] S. Narasimhan; D. Vanderbilt. *Anharmonic self-energies of phonons in silicon*. Physical Review B, **43** (1991), 4541. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.43.4541>
- [279] A. Debernardi; S. Baroni; E. Molinari. *Anharmonic Phonon Lifetimes in Semiconductors from Density-Functional Perturbation Theory*. Physical Review Letters, **75** (1995), 1819. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.75.1819>
- [280] J. B. Nelson; D. P. Riley. *The thermal expansion of graphite from 15° c. to 800° c.: Part I. Experimental*. Proceedings of the Physical Society, **57** (1945), 477. URL <http://dx.doi.org/10.1088/0959-5309/57/6/303>
- [281] D. P. Riley. *The thermal expansion of graphite: part II. Theoretical*. Proceedings of the Physical Society, **57** (1945), 486. URL <http://dx.doi.org/10.1088/0959-5309/57/6/304>
- [282] J.-W. Jiang; J.-S. Wang; B. Li. *Thermal expansion in single-walled carbon nanotubes and graphene: Nonequilibrium Green's function approach*. Physical Review B, **80** (2009), 205429. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.80.205429>
- [283] V. Singh; S. Sengupta; H. S. Solanki; R. Dhall; A. Allain; S. Dhara; P. Pant; M. M. Deshmukh. *Probing thermal expansion of graphene and modal dispersion at low-*

- temperature using graphene nanoelectromechanical systems resonators*. *Nanotechnology*, **21** (2010). URL <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/21/16/165204>
- [284] I. M. Lifshitz. *Thermal properties of chain and layered structures at low temperatures*. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, **22** (1952), 475
- [285] T. Barron. *LXXXII. On the thermal expansion of solids at low temperatures*. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, **46** (1955), 720. URL <http://dx.doi.org/10.1080/14786440708520599>
- [286] T. Barron. *Grüneisen parameters for the equation of state of solids*. *Annals of Physics*, **1** (1957), 77. URL [http://dx.doi.org/10.1016/0003-4916\(57\)90006-4](http://dx.doi.org/10.1016/0003-4916(57)90006-4)
- [287] G. D. Barrera; J. A. O. Bruno; T. H. K. Barron; N. L. Allan. *Negative thermal expansion*. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **17** (2005), R217. URL <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/17/4/R03>
- [288] K. V. Zakharchenko; M. I. Katsnelson; A. Fasolino. *Finite Temperature Lattice Properties of Graphene beyond the Quasiharmonic Approximation*. *Physical Review Letters*, **102** (2009), 046808. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.046808>
- [289] F. Entwisle. *Thermal expansion coefficient of pyrolytic graphite*. *Physics Letters*, **2** (1962), 236
- [290] W. C. Morgan. *Thermal expansion coefficients of graphite crystals*. *Carbon*, **10** (1972), 73. URL [http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223\(72\)90011-5](http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223(72)90011-5)
- [291] W. Gao; R. Huang. *Thermomechanics of monolayer graphene: Rippling, thermal expansion and elasticity*. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **66** (2014), 42. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmps.2014.01.011>
- [292] Y. Magnin; G. D. Förster; F. Rabilloud; F. Calvo; A. Zappelli; C. Bichara. *Thermal expansion of free-standing graphene: Benchmarking semi-empirical potentials*. *Journal of Physics Condensed Matter*, **26** (2014). URL <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/26/18/185401>
- [293] C. Sevik. *Assessment on lattice thermal properties of two-dimensional honeycomb structures: Graphene, h-BN, h-MoS₂, and h-MoSe₂*. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, **89** (2014), 1. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.89.035422>
- [294] S. Mann; R. Kumar; V. K. Jindal. *Negative thermal expansion of pure and doped graphene*. *RSC Advances*, **7** (2017), 22378. URL <http://dx.doi.org/10.1039/c7ra01591g>

- [295] W. Bao; F. Miao; Z. Chen; H. Zhang; W. Jang; C. Dames; C. N. Lau. *Controlled ripple texturing of suspended graphene and ultrathin graphite membranes*. *Nature Nanotechnology*, **4** (2009), 562. URL <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2009.191>
- [296] D. Yoon; Y. W. Son; H. Cheong. *Negative thermal expansion coefficient of graphene measured by raman spectroscopy*. *Nano Letters*, **11** (2011), 3227. URL <http://dx.doi.org/10.1021/nl201488g>
- [297] W. Pan; J. Xiao; J. Zhu; C. Yu; G. Zhang; Z. Ni; K. Watanabe; T. Taniguchi; Y. Shi; X. Wang. *Biaxial compressive strain engineering in graphene/boron nitride heterostructures*. *Scientific Reports*, **2** (2012), 2. URL <http://dx.doi.org/10.1038/srep00893>
- [298] S. Baroni; S. de Gironcoli; A. Dal Corso; P. Giannozzi. *Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory*. *Reviews of Modern Physics*, **73** (2001), 515. URL <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.73.515>
- [299] M. Lazzeri; M. Calandra; F. Mauri. *Anharmonic phonon frequency shift in MgB₂*. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, **68** (2003), 2. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.68.220509>
- [300] N. Bonini; M. Lazzeri; N. Marzari; F. Mauri. *Phonon Anharmonicities in Graphite and Graphene*. *Physical Review Letters*, **99** (2007), 176802. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.176802>
- [301] D. Abdula; T. Ozel; K. Kang; D. G. Cahill; M. Shim. *Environment-induced effects on the temperature dependence of Raman spectra of single-layer graphene*. *Journal of Physical Chemistry C*, **112** (2008), 20131. URL <http://dx.doi.org/10.1021/jp809501e>
- [302] M. Pozzo; D. Alfè; P. Lacovig; P. Hofmann; S. Lizzit; A. Baraldi. *Thermal expansion of supported and freestanding graphene: Lattice constant versus interatomic distance*. *Physical Review Letters*, **106** (2011), 1. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.135501>
- [303] Q. Feng; D. Wei; Y. Su; Z. Zhou; F. Wang; C. Tian. *Study of Thermal Expansion Coefficient of Graphene via Raman Micro-Spectroscopy: Revisited*. *Small*, **17** (2021), 1. URL <http://dx.doi.org/10.1002/smll.202006146>
- [304] C. C. Chen; W. Bao; C. C. Chang; Z. Zhao; C. N. Lau; S. B. Cronin. *Raman spectroscopy of substrate-induced compression and substrate doping in thermally cycled graphene*. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, **85** (2012), 1. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.85.035431>

- [305] J. E. Lee; G. Ahn; J. Shim; Y. S. Lee; S. Ryu. *Optical separation of mechanical strain from charge doping in graphene*. Nature Communications, **3** (2012), 1024. URL <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms2022>
- [306] P. R. Shaina; L. George; V. Yadav; M. Jaiswal. *Estimating the thermal expansion coefficient of graphene: The role of graphene-substrate interactions*. Journal of Physics Condensed Matter, **28** (2016). URL <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/28/8/085301>
- [307] S. Linas; Y. Magnin; B. Poinso; O. Boisron; G. D. Förster; V. Martinez; R. Fulcrand; F. Tournus; V. Dupuis; F. Rabilloud; L. Bardotti; Z. Han; D. Kalita; V. Bouchiat; F. Calvo. *Interplay between Raman shift and thermal expansion in graphene: Temperature-dependent measurements and analysis of substrate corrections*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, **91** (2015), 1. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.91.075426>
- [308] M. J. Allen; J. D. Fowler; V. C. Tung; Y. Yang; B. H. Weiller; R. B. Kaner. *Temperature dependent Raman spectroscopy of chemically derived graphene*. Applied Physics Letters, **93** (2008), 193119. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.3011030>
- [309] I. Calizo; A. A. Balandin; W. Bao; F. Miao; C. N. Lau. *Temperature dependence of the raman spectra of graphene and graphene multilayers*. Nano Letters, **7** (2007), 2645. URL <http://dx.doi.org/10.1021/nl071033g>
- [310] I. Calizo; F. Miao; W. Bao; C. N. Lau; A. A. Balandin. *Variable temperature Raman microscopy as a nanometrology tool for graphene layers and graphene-based devices*. Applied Physics Letters, **91** (2007). URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.2771379>
- [311] N. Hosoya; Y. Akaho; M. Inoue; S. Sahoo; M. Tachibana. *Temperature dependence of the Raman spectra of polycrystalline graphene grown by chemical vapor deposition*. Applied Physics Letters, **105** (2014), 2. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.4890388>
- [312] S. Ghosh; I. Calizo; D. Teweldebrhan; E. P. Pokatilov; D. L. Nika; A. A. Balandin; W. Bao; F. Miao; C. N. Lau. *Extremely high thermal conductivity of graphene: Prospects for thermal management applications in nanoelectronic circuits*. Applied Physics Letters, **92** (2008), 1. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.2907977>
- [313] I. Calizo; S. Ghosh; W. Bao; F. Miao; C. Ning Lau; A. A. Balandin. *Raman nanometrology of graphene: Temperature and substrate effects*. Solid State Communications, **149** (2009), 1132. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2009.01.036>

- [314] W. Cai; A. L. Moore; Y. Zhu; X. Li; S. Chen; L. Shi; R. S. Ruoff. *Thermal transport in suspended and supported monolayer graphene grown by chemical vapor deposition*. Nano Letters, **10** (2010), 1645. URL <http://dx.doi.org/10.1021/nl9041966>
- [315] J. U. Lee; D. Yoon; H. Kim; S. W. Lee; H. Cheong. *Thermal conductivity of suspended pristine graphene measured by Raman spectroscopy*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, **83** (2011), 1. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.83.081419>
- [316] F. Tuinstra; J. L. Koenig. *Raman Spectrum of Graphite*. The Journal of Chemical Physics, **53** (1970), 1126. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.1674108>
- [317] H. Wilhelm; M. Lelaurain; E. McRae; B. Humbert. *Raman spectroscopic studies on well-defined carbonaceous materials of strong two-dimensional character*. Journal of Applied Physics, **84** (1998), 6552. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.369027>
- [318] A. Cuesta; P. Dhamelincourt; J. Laureyns; A. Martínez-Alonso; J. M. D. Tascón. *Comparative performance of X-ray diffraction and Raman microprobe techniques for the study of carbon materials*. Journal of Materials Chemistry, **8** (1998), 2875. URL <http://dx.doi.org/10.1039/a805841e>
- [319] L. G. Cançado; K. Takai; T. Enoki; M. Endo; Y. A. Kim; H. Mizusaki; A. Jorio; L. N. Coelho; R. Magalhães-Paniago; M. A. Pimenta. *General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy*. Applied Physics Letters, **88** (2006), 163106. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.2196057>
- [320] E. H. Martins Ferreira; M. V. Moutinho; F. Stavale; M. M. Lucchese; R. B. Capaz; C. A. Achete; A. Jorio. *Evolution of the Raman spectra from single-, few-, and many-layer graphene with increasing disorder*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, **82** (2010). URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.82.125429>
- [321] A. C. Ferrari; D. M. Basko. *Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene*. Nature Nanotechnology, **8** (2013), 235. URL <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2013.46>
- [322] C. Casiraghi; A. Hartschuh; H. Qian; S. Piscanec; C. Georgi; A. Fasoli; K. S. Novoselov; D. M. Basko; A. C. Ferrari. *Raman Spectroscopy of Graphene Edges*. Nano Letters, **9** (2009), 1433. URL <http://dx.doi.org/10.1021/nl8032697>
- [323] M. M. Lucchese; F. Stavale; E. H. Ferreira; C. Vilani; M. V. Moutinho; R. B. Capaz; C. A. Achete; A. Jorio. *Quantifying ion-induced defects and Raman relaxation length in graphene*. Carbon, **48** (2010), 1592. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2009.12.057>

- [324] A. Eckmann; A. Felten; I. Verzhbitskiy; R. Davey; C. Casiraghi. *Raman study on defective graphene: Effect of the excitation energy, type, and amount of defects*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, **88** (2013), 1. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.88.035426>
- [325] R. Beams; L. G. Cançado; L. Novotny. *Low temperature raman study of the electron coherence length near graphene edges*. Nano Letters, **11** (2011), 1177. URL <http://dx.doi.org/10.1021/nl104134a>
- [326] A. Eckmann; A. Felten; A. Mishchenko; L. Britnell; R. Krupke; K. S. Novoselov; C. Casiraghi. *Probing the nature of defects in graphene by Raman spectroscopy*. Nano Letters, **12** (2012), 3925. URL <http://dx.doi.org/10.1021/nl300901a>
- [327] L. G. Cançado; M. G. Da Silva; E. H. Martins Ferreira; F. Hof; K. Kampioti; K. Huang; A. Pénicaud; C. A. Achete; R. B. Capaz; A. Jorio. *Disentangling contributions of point and line defects in the Raman spectra of graphene-related materials*. 2D Materials, **4** (2017). URL <http://dx.doi.org/10.1088/2053-1583/aa5e77>
- [328] A. Grüneis; R. Saito; G. G. Samsonidze; T. Kimura; M. A. Pimenta; A. Jorio; A. G. S. Filho; G. Dresselhaus; M. S. Dresselhaus. *Inhomogeneous optical absorption around the K point in graphite and carbon nanotubes*. Physical Review B, **67** (2003), 165402. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.67.165402>
- [329] L. G. Cançado; M. A. Pimenta; B. R. Neves; M. S. Dantas; A. Jorio. *Influence of the atomic structure on the Raman spectra of graphite edges*. Physical Review Letters, **93** (2004), 5. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.247401>
- [330] L. G. Cançado; M. A. Pimenta; B. R. Neves; G. Medeiros-Ribeiro; T. Enoki; Y. Kobayashi; K. Takai; K. I. Fukui; M. S. Dresselhaus; R. Saito; A. Jorio. *Anisotropy of the Raman spectra of nanographite ribbons*. Physical Review Letters, **93** (2004), 1. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.047403>
- [331] Y. You; Z. Ni; T. Yu; Z. Shen. *Edge chirality determination of graphene by Raman spectroscopy*. Applied Physics Letters, **93** (2008), 91. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.3005599>
- [332] B. Krauss; P. Nemes-Incze; V. Skakalova; L. P. Biro; K. V. Klitzing; J. H. Smet. *Raman scattering at pure graphene zigzag edges*. Nano Letters, **10** (2010), 4544. URL <http://dx.doi.org/10.1021/nl102526s>
- [333] S. Neubeck; Y. M. You; Z. H. Ni; P. Blake; Z. X. Shen; A. K. Geim; K. S. Novoselov. *Direct determination of the crystallographic orientation of graphene edges by atomic*

- resolution imaging*. Applied Physics Letters, **97** (2010). URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.3467468>
- [334] A. K. Gupta; T. J. Russin; H. R. Gutiérrez; P. C. Eklund. *Probing graphene edges via raman scattering*. ACS Nano, **3** (2009), 45. URL <http://dx.doi.org/10.1021/nm8003636>
- [335] A. C. Ferrari; J. Robertson. *Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, **64** (2001), 1. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.64.075414>
- [336] L. G. Cançado; A. Jorio; M. A. Pimenta. *Measuring the absolute Raman cross section of nanographites as a function of laser energy and crystallite size*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, **76** (2007), 1. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.76.064304>
- [337] L. G. Cançado; A. Jorio; E. H. Ferreira; F. Stavale; C. A. Achete; R. B. Capaz; M. V. Moutinho; A. Lombardo; T. S. Kulmala; A. C. Ferrari. *Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies*. Nano Letters, **11** (2011), 3190. URL <http://dx.doi.org/10.1021/nl201432g>
- [338] J.-C. Charlier; T. W. Ebbesen; P. Lambin. *Structural and electronic properties of pentagon-heptagon pair defects in carbon nanotubes*. Physical Review B, **53** (1996), 11108. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.53.11108>
- [339] N. M. Peres; F. Guinea; A. H. Castro Neto. *Electronic properties of disordered two-dimensional carbon*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, **73** (2006), 1. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.73.125411>
- [340] J. C. Ren; Z. Ding; R. Q. Zhang; M. A. Van Hove. *Self-doping and magnetic ordering induced by extended line defects in graphene*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, **91** (2015), 1. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.91.045425>
- [341] P. Koskinen; S. Malola; H. Häkkinen. *Self-passivating edge reconstructions of graphene*. Physical Review Letters, **101** (2008), 1. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.115502>
- [342] J. Lahiri; Y. Lin; P. Bozkurt; I. I. Oleynik; M. Batzill. *An extended defect in graphene as a metallic wire*. Nature Nanotechnology, **5** (2010), 326. URL <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2010.53>

- [343] A. Das; B. Chakraborty; A. K. Sood. *Raman spectroscopy of graphene on different substrates and influence of defects*. Bulletin of Materials Science, **31** (2008), 579. URL <http://dx.doi.org/10.1007/s12034-008-0090-5>
- [344] C. Casiraghi. *Probing disorder and charged impurities in graphene by Raman spectroscopy*. Physica Status Solidi - Rapid Research Letters, **3** (2009), 175. URL <http://dx.doi.org/10.1002/pssr.200903135>
- [345] E. J. Duplock; M. Scheffler; P. J. Lindan. *Hallmark of perfect graphene*. Physical Review Letters, **92** (2004), 1. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.225502>
- [346] H. Richter; Z. Wang; L. Ley. *The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon*. Solid State Communications, **39** (1981), 625. URL [http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098\(81\)90337-9](http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098(81)90337-9)
- [347] I. Campbell; P. Fauchet. *The effects of microcrystal size and shape on the one phonon Raman spectra of crystalline semiconductors*. Solid State Communications, **58** (1986), 739. URL [http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098\(86\)90513-2](http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098(86)90513-2)
- [348] P. M. Fauchet; I. H. Campbell. *Raman spectroscopy of low-dimensional semiconductors*. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, **14** (1988), s79. URL <http://dx.doi.org/10.1080/10408438808244783>
- [349] P. Puech; J. M. Plewa; P. Mallet-Ladeira; M. Monthieux. *Spatial confinement model applied to phonons in disordered graphene-based carbons*. Carbon, **105** (2016), 275. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2016.04.048>
- [350] D. B. Schuepfer; F. Badaczewski; J. M. Guerra-Castro; D. M. Hofmann; C. Heiliger; B. Smarsly; P. J. Klar. *Assessing the structural properties of graphitic and non-graphitic carbons by Raman spectroscopy*. Carbon, **161** (2020), 359. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2019.12.094>
- [351] D. B. Schüpfer; F. Badaczewski; J. Peilstöcker; J. M. Guerra-Castro; H. Shim; S. Firoozabadi; A. Beyer; K. Volz; V. Presser; C. Heiliger; B. Smarsly; P. J. Klar. *Monitoring the thermally induced transition from sp^3 -hybridized into sp^2 -hybridized carbons*. Carbon, **172** (2021), 214. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2020.09.063>
- [352] D. Yoon; H. Moon; Y. W. Son; J. S. Choi; B. H. Park; Y. H. Cha; Y. D. Kim; H. Cheong. *Interference effect on Raman spectrum of graphene on SiO_2/Si* . Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, **80** (2009), 1. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.80.125422>

- [353] S. A. Maier; H. A. Atwater. *Plasmonics: Localization and guiding of electromagnetic energy in metal/dielectric structures*. Journal of Applied Physics, **98** (2005), 011101. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.1951057>
- [354] S. A. Maier. *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. Springer US, New York, NY (**2007**). ISBN 978-0-387-33150-8. URL <http://dx.doi.org/10.1007/0-387-37825-1>
- [355] M. Faraday. *X. The Bakerian Lecture.-Experimental relations of gold (and other metals) to light*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, **147** (1857), 145. URL <http://dx.doi.org/10.1098/rstl.1857.0011>
- [356] G. Mie. *Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen*. Annalen der Physik, **330** (1908), 377. URL <http://dx.doi.org/10.1002/andp.19083300302>
- [357] U. Kreibig; M. Vollmer. *Optical Properties of Metal Clusters*, Band 25 von *Springer Series in Materials Science*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg (**1995**). ISBN 978-3-642-08191-0. URL <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-662-09109-8>
- [358] K. L. Kelly; E. Coronado; L. L. Zhao; G. C. Schatz. *The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment*. The Journal of Physical Chemistry B, **107** (2003), 668. URL <http://dx.doi.org/10.1021/jp026731y>
- [359] S. V. Gaponenko. *Introduction to Nanophotonics*. Cambridge University Press, Cambridge (**2010**). ISBN 9780511750502. URL <http://dx.doi.org/10.1017/CB09780511750502>
- [360] C. Schäfer; D. A. Gollmer; A. Horrer; J. Fulmes; A. Weber-Bargioni; S. Cabrini; P. J. Schuck; D. P. Kern; M. Fleischer. *A single particle plasmon resonance study of 3D conical nanoantennas*. Nanoscale, **5** (2013), 7861. URL <http://dx.doi.org/10.1039/c3nr01292a>
- [361] J. J. Mock; M. Barbic; D. R. Smith; D. A. Schultz; S. Schultz. *Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles*. Journal of Chemical Physics, **116** (2002), 6755. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.1462610>
- [362] F. Hao; Y. Sonnefraud; P. Van Dorpe; S. A. Maier; N. J. Halas; P. Nordlander. *Symmetry breaking in plasmonic nanocavities: Subradiant LSPR sensing and a tunable Fano resonance*. Nano Letters, **8** (2008), 3983. URL <http://dx.doi.org/10.1021/nl802509r>

- [363] P. V. Kamat. *Photophysical, Photochemical and Photocatalytic Aspects of Metal Nanoparticles*. The Journal of Physical Chemistry B, **106** (2002), 7729. URL <http://dx.doi.org/10.1021/jp0209289>
- [364] K. Watanabe; D. Menzel; N. Nilius; H.-J. Freund. *Photochemistry on Metal Nanoparticles*. Chemical Reviews, **106** (2006), 4301. URL <http://dx.doi.org/10.1021/cr050167g>
- [365] M. Moskovits. *Surface-enhanced spectroscopy*. Reviews of Modern Physics, **57** (1985), 783. URL <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.57.783>
- [366] K. Kneipp; H. Kneipp; I. Itzkan; R. R. Dasari; M. S. Feld. *Surface-enhanced Raman scattering and biophysics*. Journal of Physics: Condensed Matter, **14** (2002), 202. URL <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/14/18/202>
- [367] M. Fox. *Optische Eigenschaften von Festkörpern*. Oldenbourg Verlag, München (2010). ISBN 978-3-486-71240-7. URL <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/9783110669138/html>
- [368] J. D. Jackson. *Klassische Elektrodynamik*. Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, New York, 4. Auflage (2006). ISBN 978-3-11-018970-4
- [369] H. Raether. *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*. G. Höhler; E. Niekisch, Herausgeber, *Springer Tracts in Modern Physics*, Kapitel 111. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1988). ISBN 978-3-662-15124-2. URL <http://dx.doi.org/10.1007/BFb0048319>
- [370] A. Bouhelier; R. Bachelot. *Scanning Probe Microscopy: Electrical and Electromechanical Phenomena at the Nanoscale*, Kapitel Electromagnetic Singularities and Resonances in Near-Field Optical Probes, 254–279. Springer New York, New York, NY (2007). ISBN 978-0-387-28668-6. URL http://dx.doi.org/10.1007/978-0-387-28668-6_9
- [371] J. A. Schuller; E. S. Barnard; W. Cai; Y. C. Jun; J. S. White; M. L. Brongersma. *Plasmonics for extreme light concentration and manipulation*. Nature Materials, **9** (2010), 193. URL <http://dx.doi.org/10.1038/nmat2630>
- [372] J. Khurgin; W.-Y. Tsai; D. P. Tsai; G. Sun. *Landau Damping and Limit to Field Confinement and Enhancement in Plasmonic Dimers*. ACS Photonics, **4** (2017), 2871. URL <http://dx.doi.org/10.1021/acsp Photonics.7b00860>
- [373] K. Dort; K. Kroth; P. J. Klar. *A surface-enhanced Raman-spectroscopic study: Verification of the interparticle gap dependence of field enhancement by triangulation of*

- spherical gold nanoparticle trimers*. *Journal of Raman Spectroscopy*, **50** (2019), 1807. URL <http://dx.doi.org/10.1002/jrs.5728>
- [374] G. McNay; D. Eustace; W. E. Smith; K. Faulds; D. Graham. *Surface-enhanced Raman scattering (SERS) and surface-enhanced resonance raman scattering (SERRS): A review of applications*. *Applied Spectroscopy*, **65** (2011), 825. URL <http://dx.doi.org/10.1366/11-06365>
- [375] R. M. Stöckle; Y. D. Suh; V. Deckert; R. Zenobi. *Nanoscale chemical analysis by tip-enhanced Raman spectroscopy*. *Chemical Physics Letters*, **318** (2000), 131. URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614\(99\)01451-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614(99)01451-7)
- [376] E. Bailo; V. Deckert. *Tip-enhanced Raman scattering*. *Chemical Society Reviews*, **37** (2008), 921. URL <http://dx.doi.org/10.1039/b705967c>
- [377] B. S. Yeo; J. Stadler; T. Schmid; R. Zenobi; W. Zhang. *Tip-enhanced Raman Spectroscopy - Its status, challenges and future directions*. *Chemical Physics Letters*, **472** (2009), 1. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2009.02.023>
- [378] B. Pettinger; G. Picardi; R. Schuster; G. Ertl. *Surface-enhanced and STM-tip-enhanced Raman spectroscopy at metal surfaces*. *Single Molecules*, **3** (2002), 285. URL [http://dx.doi.org/10.1002/1438-5171\(200211\)3:5/6<285::AID-SIM0285>3.0.CO;2-X](http://dx.doi.org/10.1002/1438-5171(200211)3:5/6<285::AID-SIM0285>3.0.CO;2-X)
- [379] W. Zhang; B. S. Yeo; T. Schmid; R. Zenobi. *Single molecule tip-enhanced Raman spectroscopy with silver tips*. *Journal of Physical Chemistry C*, **111** (2007), 1733. URL <http://dx.doi.org/10.1021/jp064740r>
- [380] M. D. Sonntag; J. M. Klingsporn; L. K. Garibay; J. M. Roberts; J. a. Dieringer; T. Seideman; K. a. Scheidt; L. Jensen; G. C. Schatz; R. P. Van Duyne. *Single-Molecule Tip-Enhanced Raman Spectroscopy*. *The Journal of Physical Chemistry C*, **116** (2012), 478. URL <http://dx.doi.org/10.1021/jp209982h>
- [381] J. B. Khurgin. *How to deal with the loss in plasmonics and metamaterials*. *Nature Nanotechnology*, **10** (2015), 2. URL <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2014.310>
- [382] M. Bernardi; J. Mustafa; J. B. Neaton; S. G. Louie. *Theory and computation of hot carriers generated by surface plasmon polaritons in noble metals*. *Nature Communications*, **6** (2015), 7044. URL <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms8044>
- [383] L. D. Landau. *THE THEORY OF A FERMI LIQUID. Collected Papers of L.D. Landau*, Band 1058, 723–730. Elsevier (1965). URL <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-010586-4.50095-X>

- [384] L. D. Landau. *OSCILLATIONS IN A FERMI LIQUID. Collected Papers of L.D. Landau*, Band 59, 731–741. Elsevier (1965). URL <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-010586-4.50096-1>
- [385] C. Yannouleas. *The wall formula for nuclear dissipation as a special limit of RPA damping*. Nuclear Physics A, **439** (1985), 336. URL [http://dx.doi.org/10.1016/0375-9474\(85\)90435-X](http://dx.doi.org/10.1016/0375-9474(85)90435-X)
- [386] G. Bertsch; H. Esbensen. *The classical limit of the surface response in Fermi liquids*. Physics Letters B, **161** (1985), 248. URL [http://dx.doi.org/10.1016/0370-2693\(85\)90754-3](http://dx.doi.org/10.1016/0370-2693(85)90754-3)
- [387] V. Abrosimov; J. Randrup. *Macroscopic response of the nuclear surface*. Nuclear Physics A, **449** (1986), 446. URL [http://dx.doi.org/10.1016/0375-9474\(86\)90230-7](http://dx.doi.org/10.1016/0375-9474(86)90230-7)
- [388] C. Yannouleas. *Zero-temperature superfluid extension of rpa description for wall dissipation*. Nuclear Physics A, **489** (1988), 91. URL [http://dx.doi.org/10.1016/0375-9474\(88\)90054-1](http://dx.doi.org/10.1016/0375-9474(88)90054-1)
- [389] C. Yannouleas; R. A. Broglia. *Landau damping and wall dissipation in large metal clusters*. Annals of Physics, **217** (1992), 105. URL [http://dx.doi.org/10.1016/0003-4916\(92\)90340-R](http://dx.doi.org/10.1016/0003-4916(92)90340-R)
- [390] T. V. Shahbazyan. *Landau damping of surface plasmons in metal nanostructures*. Physical Review B, **94** (2016), 235431. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.94.235431>
- [391] J. B. Khurgin; G. Sun. *Landau Damping—The Ultimate Limit of Field Confinement and Enhancement in Plasmonic Structures. Springer Series in Solid-State Sciences*, Band 185, 303–322 (2017). ISBN 9783319458205. URL http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-45820-5_13
- [392] L. D. Landau. *On the Vibrations of the Electronic Plasma*. Journal of Physics, **10** (1946), 25. URL <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-010586-4.50066-3>
- [393] H. Zhang; A. O. Govorov. *Optical Generation of Hot Plasmonic Carriers in Metal Nanocrystals: The Effects of Shape and Field Enhancement*. The Journal of Physical Chemistry C, **118** (2014), 7606. URL <http://dx.doi.org/10.1021/jp500009k>
- [394] H. H. Richardson; A. C. Thomas; M. T. Carlson; M. E. Kordes; A. O. Govorov. *Thermo-optical Responses of Nanoparticles: Melting of Ice and Nanocalorimetry Approach*. Journal of Electronic Materials, **36** (2007), 1587. URL <http://dx.doi.org/10.1007/s11664-007-0279-1>

- [395] G. Baffou; R. Quidant; C. Girard. *Heat generation in plasmonic nanostructures: Influence of morphology*. Applied Physics Letters, **94** (2009). URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.3116645>
- [396] G. Baffou; R. Quidant. *Thermo-plasmonics: Using metallic nanostructures as nano-sources of heat*. Laser and Photonics Reviews, **7** (2013), 171. URL <http://dx.doi.org/10.1002/lpor.201200003>
- [397] N. J. Hogan; A. S. Urban; C. Ayala-Orozco; A. Pimpinelli; P. Nordlander; N. J. Halas. *Nanoparticles Heat through Light Localization*. Nano Letters, **14** (2014), 4640. URL <http://dx.doi.org/10.1021/nl5016975>
- [398] S. Jones; D. Andr n; P. Karpinski; M. K ll. *Photothermal Heating of Plasmonic Nanoantennas: Influence on Trapped Particle Dynamics and Colloid Distribution*. ACS Photonics, **5** (2018), 2878. URL <http://dx.doi.org/10.1021/acsp Photonics.8b00231>
- [399] S. Kumar; K. S. Gandhi; R. Kumar. *Modeling of Formation of Gold Nanoparticles by Citrate Method*. Ind. Eng. Chem. Res., **46** (2007), 3128. URL <http://dx.doi.org/10.1021/ie060672j>
- [400] E. Agunloye; L. Panariello; A. Gavriilidis; L. Mazzei. *A model for the formation of gold nanoparticles in the citrate synthesis method*. Chemical Engineering Science, **191** (2018), 318. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2018.06.046>
- [401] J. H. Zhong; J. Zhang; X. Jin; J. Y. Liu; Q. Li; M. H. Li; W. Cai; D. Y. Wu; D. Zhan; B. Ren. *Quantitative correlation between defect density and heterogeneous electron transfer rate of single layer graphene*. Journal of the American Chemical Society, **136** (2014), 16609. URL <http://dx.doi.org/10.1021/ja508965w>

Danksagung

An dieser Stelle ist es an der Zeit, mich bei allen Menschen zu bedanken, die mich während meiner Promotion unterstützt und begleitet haben, mir bei wissenschaftlichen Fragestellungen zur Seite standen und die die Justus-Liebig-Universität zu einem Ort gemacht haben, an dem man gerne Zeit verbringt. Mein besonderer Dank gilt dabei:

- Peter J. Klar, für die Möglichkeit, eine Promotion anzustreben und die ausgezeichnete Betreuung und Unterstützung während dieser Zeit. Vielen Dank für die wertvolle Hilfe bei der Interpretation experimenteller Daten, die zahlreichen Diskussionen über wissenschaftliche Fragestellungen, die Möglichkeit, internationale Fachkonferenzen zu besuchen und dass deine Tür immer offen stand.
- Sangam Chatterjee, der eine große Hilfe bei der Interpretation der experimenteller Daten war und von dem ich unter anderem unglaublich viel über die Konzeption und Justage optischer Aufbauten lernen konnte. Vielen Dank, dass du immer ein offenes Ohr für mich hattest.
- Christian Heiliger, der stets eine offene Tür für mich hatte, um Fragestellungen theoretischer Natur zu besprechen. Vielen Dank für die Übernahme des Zweitgutachtens.
- Matthias „Max“ Elm, für die vielen interessanten Diskussionen zu physikalischen Themen und darüber hinaus. Von Säulenordnungen bis Paläontologie konnte ich einiges lernen, das *viele ja nicht wissen*.
- Torsten Henning für jegliche Hilfe bei der Probenpräparation im Reinraum.
- Philip Clement, von dem ich einiges im Hinblick auf die Arbeit mit zweidimensionalen Materialien lernen durfte.
- Dominique B. Schüpfer, für die hilfreichen Diskussionen zur Raman-Spektroskopie an Kohlenstoff.
- Patrick Uredat, der mich als sehr guter Freund seit Schulzeiten begleitet hat und maßgeblich zur tollen Zeit an der Universität während Studium und Promotion beigetragen hat.
- Kathrin Kroth, die mir im Laufe der Jahre vieles im Bereich der Probenpräparation im Reinraum beigebracht hat.

- Elisa Monte, die mich als Grafikerin dabei unterstützt hat, ansprechende Abbildungen für meine Veröffentlichungen zu gestalten.
- Markus S. Friedrich, der mir in den letzten Jahren ein sehr guter Freund war, und durch den keine Langeweile im Arbeitsalltag aufkommen konnte.
- Maximilian v. Roeder, Fynn Kunze und Hannes Hergert, für die vielen interessanten und thematisch abwechslungsreichen Diskussion in unserem Büro.
- Sämtlichen Mitarbeitern und ehemaligen Mitarbeitern der AG Klar, für die freundschaftliche und besonders humorvolle Zeit. Ebenso danke ich allen Mitgliedern des Zentrums für Materialforschung für die tolle Zusammenarbeit, sowie allen Mitarbeitern der Elektronik- und Mechanik-Werkstatt für deren technische Unterstützung.

Abschließend möchte ich mich bei meiner Familie und Valerie für die überwältigende Unterstützung und das große Verständnis, das ihr mir entgegengebracht habt, bedanken. Ihr habt mir wesentlich dabei geholfen, diese Arbeit anzufertigen.

Vielen Dank!